

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平11-504958

(43)公表日 平成11年(1999)5月11日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 9 B 29/085  
1/28  
29/36  
29/42

識別記号

F I  
C 0 9 B 29/085  
1/28  
29/36  
29/42

A  
B  
A  
Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 54 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-533099  
(86) (22)出願日 平成8年(1996)4月26日  
(85)翻訳文提出日 平成9年(1997)11月4日  
(86)国際出願番号 PCT/GB96/00994  
(87)国際公開番号 WO96/34916  
(87)国際公開日 平成8年(1996)11月7日  
(31)優先権主張番号 9508810.0  
(32)優先日 1995年5月1日  
(33)優先権主張国 イギリス(GB)  
(31)優先権主張番号 9508874.6  
(32)優先日 1995年5月2日  
(33)優先権主張国 イギリス(GB)

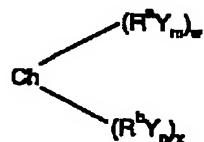
(71)出願人 ゼネカ・リミテッド  
イギリス国 ロンドン ダブリュー1ワイ  
6エルエヌ、スタンホーブ ゲート 15  
(72)発明者 ブラッドベリー、ロイ  
イギリス国マージサイド ダブリューエイ  
10 3ジェイダブリュー、セント・ヘレン  
ズ、リンカン・ロード 31  
(72)発明者 パターズ、アラン  
イギリス国サフォーク アイビー9 2エ  
ックスピー、イブスウィッヂ、キャペル・  
セント・メアリー、モウランズ 17  
(74)代理人 弁理士 村本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化合物

(57)【要約】

化合物およびインキ組成物。式(1)の化合物およびその塩類：



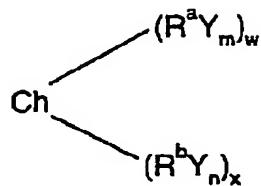
式(1)

〔式中、C hはこの化合物に電磁線を吸収させる原子配列を表し；R<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>はそれぞれ独立してスペーサー基であり；Yは相互作用性官能基であり；wおよびxはそれぞれ独立して0または1以上の整数であり；そしてmおよびnはそれぞれ独立して1以上の整数であり；ただしwおよびxが両方とも0であることはなく、wまたはxのうち一方が0である場合はmおよびnのうち少なくとも一方は2以上である〕を含むインキ組成物。インキジェットプリント法および電子写真法における使用。

(2)

## 【特許請求の範囲】

## 1. 式(1)の化合物およびその塩類：

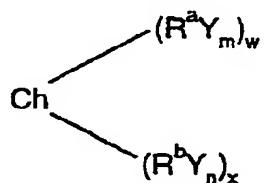


式(1)

[式中、

Chはこの化合物に電磁線を吸収させる原子配列を表し；  
 R<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>はそれぞれ独立してスペーサー基であり；  
 Yは相互作用性官能基であり；  
 wおよびxはそれぞれ独立して0または1以上の整数であり；そして  
 mおよびnはそれぞれ独立して1以上の整数であり；ただし  
 wおよびxが両方とも0であることはなく、wまたはxのうち一方が0である場合  
 はmおよびnのうち少なくとも一方は2以上である]を含むインキ組成物。

## 2. 式(1)の化合物およびその塩類：



式(1)

[式中、

Chはこの化合物に電磁線を吸収させる原子配列を表し；  
 R<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>はそれぞれ独立してスペーサー基であり；  
 Yは相互作用性官能基であり；  
 wおよびxはそれぞれ独立して0または1以上の整数であり；そして

(3)

$m$ および $n$ はそれぞれ独立して1以上の整数であり；ただし $w$ および $x$ が両方とも0であることはなく、 $w$ または $x$ のうち一方が0である場合は $m$ および $n$ のうち少なくとも一方は2以上である]。

3. インキジェットプリンターを用いてインキ組成物で支持体にプリントする方法であって、インキ組成物が少なくとも1種の式(1)の化合物を含むことを特徴とする方法。

4. 式(1)の化合物を含むインキ組成物でプリントされた紙またはオーバーヘッドプロジェクター用スライドまたはテキスタイル材料。

5. 式(1)の化合物を含む上記のインキ組成物のいずれかでテキスタイル材料を着色する方法であって：

i) テキスタイル材料にインキジェットプリント法によりインキ組成物を付与し；そして

ii) テキスタイル材料を50℃～250℃の温度で加熱して化合物を当該材料に定着させる、

工程を含む方法。

6. 本発明によるインキ組成物のいずれかで、または本発明による方法により着色されたテキスタイル材料、特にセルローステキスタイル材料。

7. トナー樹脂および化合物を含むトナー樹脂組成物であって、化合物が式(1)の化合物であることを特徴とする組成物。

## 【発明の詳細な説明】

化合物

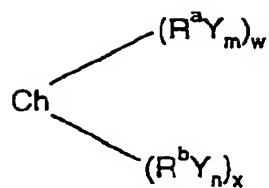
本発明は、プリント法および画像形成法での使用に適した化合物、その組成物および溶液、特に紙、プラスチック、テキスタイル、金属およびガラスのような支持体をインキジェットプリント法などのプリント法で着色するのに適したもの、ならびに電子写真法において電荷制御剤（CCA）、電荷移動材料（CTM）、電荷発生剤材料（CGM）およびトナーなどに用いるのに適したものに関する。

インキジェットプリント法は、熱により、または振動している圧電性結晶の作用により、細いノズルからインキ滴を連続的に、または要求に応じて、紙、プラスチック、テキスタイル、金属またはガラスのような支持体上に直接に噴出させることを伴うノンインパクトプリント法である。インキは水性、溶剤型またはホットメルト型であってもよく、良好な耐水性、耐光性および光学濃度をもつ鮮明な、にじみのない画像を形成し、支持体に速やかに定着しなければならず、かつノズルの目詰まりを起こしてはならない。

電子写真コピー機またはプリンターは一般に有機光伝導体（OPC）および現像剤またはトナーを含む。OPCは一般に導電性支持体、電荷発生層および電荷伝達層を含む。導電性支持体は金属ドラム、一般にアルミニウムドラム、または金属化ポリマーフィルム、一般にアルミニウム化ポリエステルである。電荷発生層は電荷発生材料（CGM）および結合剤樹脂、一般にポリカーボネートを含む。電荷伝達層は電荷伝達材料（CTM）および結合剤樹脂、一般にポリカーボネートを含む。現像剤またはトナーは、トナー樹脂、着色剤、および所望により電荷制御剤（CCA）を含む。トナー樹脂は一般にスチレンもしくは置換スチレンのポリマーまたはスチレン-ブタジエンコポリマーである。着色剤は一般に色素もしくは顔料またはその混合物である。

本発明によれば、式（1）の化合物およびその塩類：

(5)



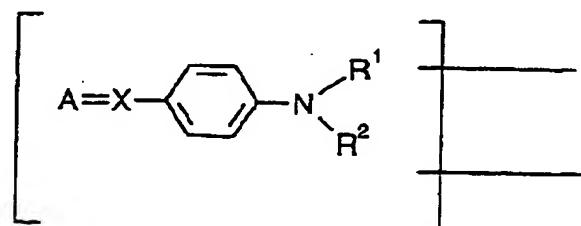
式 (1)

[式中、

Chはこの化合物に電磁線を吸収させる原子配列を表し；  
 R<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>はそれぞれ独立してスペーサー基であり；  
 Yは相互作用性官能基であり；  
 wおよびxはそれぞれ独立して0または1以上の整数であり；そして  
 mおよびnはそれぞれ独立して1以上の整数であり；ただし  
 wおよびxが両方とも0であることはなく、wまたはxのうち一方が0である場合  
 はmおよびnのうち少なくとも一方は2以上である]を含むインキ組成物が提供される。

この化合物は電磁スペクトルのUV、可視または赤外領域の放射線を吸収する  
 ことができる。

Chで表される色原体は、好ましくは以下のものである：  
 所望により置換された式(2)の基：

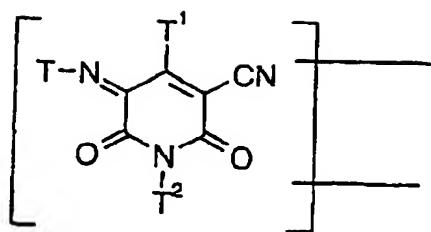


式 (2)

[式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ独立して-H、または所望により置換されたアルキルもしくはアルコキシである]；

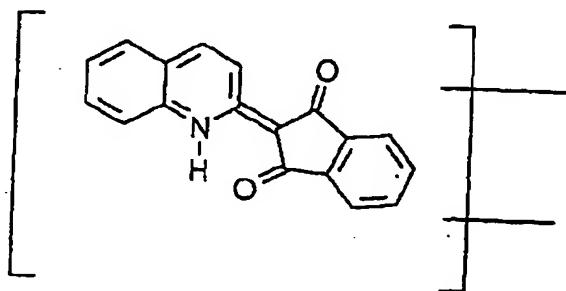
または所望により置換された式(2B)の基：

(6)



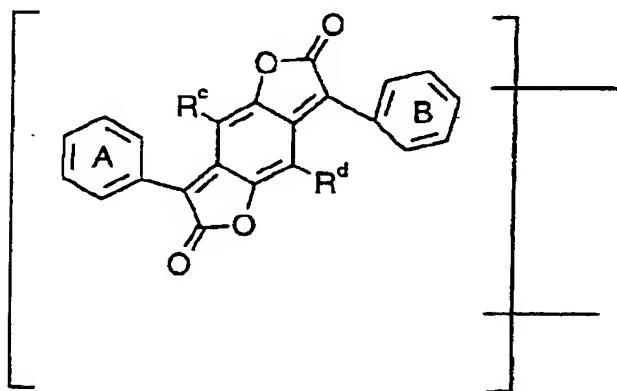
式 (2B)

およびその互変異性体 [ここでTはA<sup>1</sup>-NHまたは所望により置換されたフェニル（たとえば所望により置換されたモノーまたはジアルキルアミノフェニル）であり、T<sup>1</sup>は所望により置換されたC<sub>1</sub>~12-アルキルまたは所望により置換されたアリールであり、T<sup>2</sup>は所望により置換されたアルキルである]；  
または所望により置換された式（3）の基：



式 (3)

または所望により置換された式（4）の基：

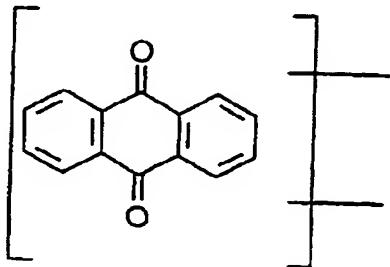


式 (4)

[式中、R<sup>c</sup>およびR<sup>d</sup>はそれぞれ独立してH、アルキル、アルコキシまたはハロ

(7)

ゲンであり、環Aおよび環Bは1～5個の任意置換基を保有してもよい]；  
または所望により置換された式(5)の基：



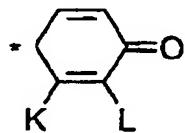
式(5)

[ただし1, 4-ビス(4-アミノブチル)-9, 10-アントラセンジオン、  
1, 4-ビス(3-アミノプロピル)-9, 10-アントラセンジオン、および  
1, 8-ビス[(2-クロロエチル)チオ]アントラキノンを除く]；  
前記において、

Xは-C(R)またはNであり、RはH、CNまたはCOOアルキルであり；そして

AはA<sup>1</sup>-N（ここでA<sup>1</sup>はジアゾ化可能な芳香族もしくはヘテロ芳香族アミンの残基である）であるか、または以下の基から選択される：

所望により置換された式(6)の基：

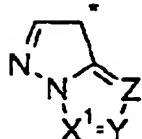


式(6)

[式中、KおよびLはそれぞれ独立して後記に挙げる任意置換基のいずれかであるか、またはKとLはそれらが結合している炭素原子と一緒に5員もしくは6員の炭素環もしくは複素環を形成する]；

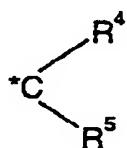
もしくは所望により置換された式(7)の基：

(8)



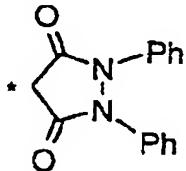
式(7)

[式中、 $X^1$ 、 $Y$ および $Z$ はそれぞれ独立してNまたはC—R<sup>3</sup>であり、ここでR<sup>3</sup>は—H、—CN、アルキル、アルコキシ、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アリールオキシまたはアミノである]；  
もしくは所望により置換された式(8)の基：



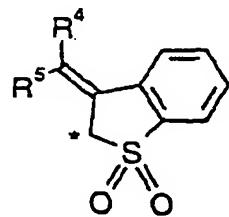
式(8)

[式中、 $R^4$ および $R^5$ はそれぞれ独立して電子吸引基であるか、または $R^4$ と $R^5$ は結合して複素環、たとえば：



を形成していてもよい]；

もしくは所望により置換された式(9)の基：

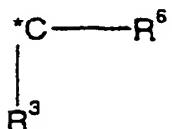


式(9)

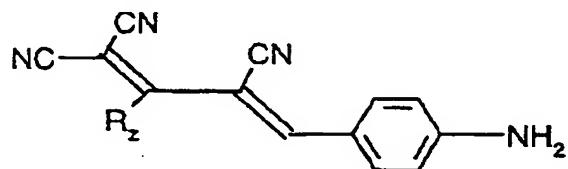
[式中、 $R^4$ および $R^5$ は前記に定めたものである]；

(9)

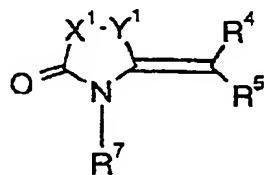
もしくは所望により置換された式(10)の基:



式(10)

[式中、 $R^3$ は前記に定めたものであり、 $R^6$ はアルケニルまたはであり、ここで $R_z$ は $NH_2$ 、フェニルまたはスクシンアミドである] ;

もしくは所望により置換された式(11)の基:



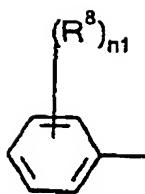
式(11)

[式中、 $X^1$ および $Y^1$ は両方ともCであり、 $R^4$ および $R^5$ は前記に定めたものであり、 $R^7$ は-H、アルキルまたはアリールである] ;

これらにおいて\*は式(2)の二重結合に結合している位置を示す。

 $R^4$ および $R^5$ はそれぞれ独立して、好ましくは-CN、-NO<sub>2</sub>、-COOHまたは-COOCH<sub>1~6</sub>-アルキルである。 $A^1$ は、好ましくはフェニル、ナフチル、チアゾリル、イソチアゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイソチアゾリル、ピラゾリル、チアジアゾリル、イミダゾリル、チエニル、ピリジルおよびピリドイソチアゾリルであり、これらはそれぞれ所望により置換されていてもよい。 $A^1$ がフェニルである場合、それは好ましくは式(12)のものであり:

(10)



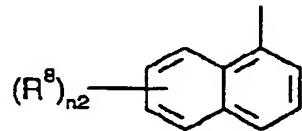
式(12)

式中：

$R^8$ は $-H$ 、所望により置換されたアルキル、所望により置換されたアルコキシ、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $-SCN$ 、ハロゲン、アルコキシアルキル、 $-CO$ アルキル、 $-OCO$ アルキル、 $-COO$ アルキル、 $-SO_2NH_2$ 、 $-SO_2F$ 、 $-SO_2Cl$ 、 $-CONH_2$ 、 $-COF$ 、 $-COCl$ 、 $-SO_2$ アルキル、 $-CONH$  (アルキル)、 $-CON$  (アルキル)  $2$ 、 $-SO_2N$  (アルキル)  $2$ 、 $-S$ アルキル、 $-SF$ エニルであり；そして

$n^1$ は1～5の整数である。

$A^1$ がナフチルである場合、それは好ましくは式(13)のナフト-1-イルであり：



式(13)

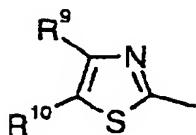
式中：

$R^8$ は前記に定めたものであり；そして

$n^2$ は1～4の整数である。

$A^1$ がチアゾリルである場合、それは好ましくは式(14)のチアゾール-2-イルであり：

(11)



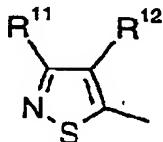
式(14)

式中：

$R^9$ は $-H$ 、または所望により置換されたアルキル、所望により置換されたアルコキシ、所望により置換されたアリール、ハロゲンもしくは $-S$ アルキルであり；そして

$R^{10}$ は $-H$ 所望により置換されたアルキル、アルケニル、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_2$ アルキル、 $-COO$ アルキル、ハロゲンまたは $-CHO$ である。

$A^1$ がイソチアゾリルである場合、それは好ましくは式(15)のイソチアゾール-5-イルであり：

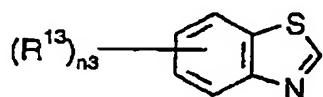


式(15)

式中：

$R^{11}$ は $-H$ 、所望により置換されたアルキル、所望により置換されたアリール、 $-SO_2$ アルキル、 $-S$ アルキル、 $-S$ アリールまたはハロゲンであり；そして  
 $R^{12}$ は $-H$ 、 $CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-SCN$ または $-COO$ アルキルである。

$A^1$ がベンゾチアゾリルである場合、それは好ましくは式(16)のベンゾチアゾール-2-イルであり：



式(16)

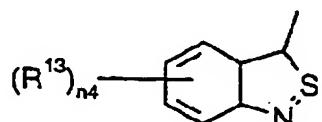
式中：

$R^{13}$ は $-H$ 、 $-SCN$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、ハロゲン、所望により置換されたア

(12)

ルキル、所望により置換されたアルコキシ、 $-COO$ アルキル、 $-OCO$ アルキルまたは $-SO_2$ アルキルであり；そして  
 $n^3$ は1～4である。

$A^1$ がベンゾイソチアゾリルである場合、それは好ましくは式(17)のベンゾイソチアゾール-3-イルであり：

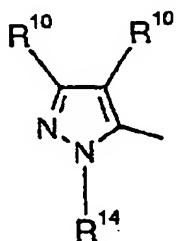


式(17)

式中：

$R^{13}$ は前記に定めたものであり；そして  
 $n^4$ は1～4である。

$A^1$ がピラゾリルである場合、それは好ましくは式(18)のピラゾール-5-イルであり：



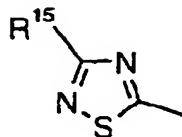
式(18)

式中：

$R^{10}$ は独立して前記に定めたものであり；そして  
 $R^{14}$ は-H、所望により置換されたアルキルまたは所望により置換されたアリールである。

$A^1$ がチアジアゾリルである場合、それは好ましくは式(19)の1, 2, 4-チアジアゾール-5-イル：

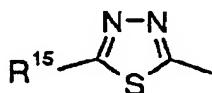
(13)



式(19)

[式中：

$R^{15}$ は $-S$ アルキル、 $-S$ アリール、 $-SO_2$ アルキルまたはハロゲンである]  
であるか、または式(20)の1, 3, 4-チアジアゾール-5-イル：

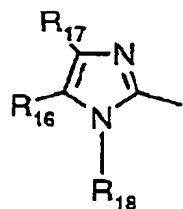


式(20)

[式中：

$R^{15}$ は前記に定めたものである]である。

$A^1$ がイミダゾリルである場合、それは好ましくは式(21)のイミダゾール-2-イルであり：



式(21)

式中：

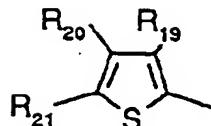
$R^{16}$ は $-CN$ 、 $-CHO$ 、 $-CH=C(CN)_2$ または $-CH=C(CN)(COO\text{アルキル})$ であり；

$R^{17}$ は $-CN$ または $-Cl$ であり；そして

$R^{18}$ は $-H$ または所望により置換されたアルキルである。

$A^1$ がチエニルである場合、それは好ましくは式(22)のチエン-2-イルであり：

(14)



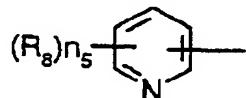
式(22)

式中

$R_{19}$ は $-NO_2$ 、 $-CN$ 、アルキルカルボニルアミノまたはアルコキシカルボニルであり；

$R_{20}$ は $-H$ 、ハロゲン、所望により置換されたアルキル、所望により置換されたアルコキシ、所望により置換されたアリールまたは $-S$ アルキルであり；そして $R_{21}$ は $-H$ 、所望により置換されたアルキル、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_2$ アルキル、 $-COO$ アルキル、ハロゲン、 $-CH=C(CN)_2$ または $-CH=C(CN)(COO)$ アルキルである。

$A^1$ がピリジルである場合、それは好ましくは式(23)のピリドー2-イル、ピリドー3-イルまたはピリドー4-イルであり：



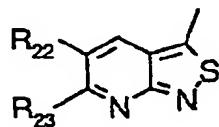
式(23)

式中：

$R_8$ は前記に定めたものであり；そして

$n_5$ は1～4である。

$A^1$ がピリドイソチアゾリルである場合、それは好ましくは式(24)のピリドイソチアゾールー3-イルであり：



式(24)

式中：

(15)

$R_{22}$ は $-CN$ または $-NO_2$ であり；そして

$R_{23}$ は所望により置換されたアルキルである。

スペーサー基はある程度の隔離をもたらし、相互作用性官能基が $Ch$ の吸収特性に与える影響を制限する。スペーサー基は、スペーサー基を少なくとも1個の $\sigma$ （シグマ）結合により $Ch$ に連結し、かつスペーサー基を少なくとも1個の $\sigma$ （シグマ）結合により $Y$ に連結する、原子または原子群である。スペーサー基は、好ましくはC、SiおよびSから選択される少なくとも1個の原子、より好ましくはCまたはSi、特にCを含む。スペーサー基がSである場合、それは好ましくは二価のスルフィドである。

$R^a$ および $R^b$ で表されるスペーサー基のうち少なくとも1つは、好ましくは少なくとも1個、より好ましくは少なくとも2個の炭素原子を含む。

式（1）～（5）の化合物において、 $R^a$ および $R^b$ のうち少なくとも1つは、2個以上、より好ましくは3個以上の炭素原子を含むことが好ましい。 $R^a$ および $R^b$ の両方が、2個以上、より好ましくは3個以上の炭素原子を含むことがさらに好ましい。特に $R^a$ および $R^b$ が独立して $C_{2\sim 10}$ -アルキレン、殊に $C_{3\sim 10}$ -アルキレンであることが好ましい。式（1）～（5）の好ましいサブグループの化合物は、 $R^a$ および $R^b$ がそれぞれ独立して $C_{2\sim 5}$ -アルキレンであるもの、特に $R^a$ および $R^b$ が $Y$ 基のみで置換された $C_{2\sim 5}$ -アルキレンである化合物である。

$Y$ が表す相互作用性官能基は、異なる分子上の $Y$ 基が互いに相互作用して、より大きなサイズの、したがってより易動度の低い複合体を形成しうるもの、および/または $Y$ 基が支持体と相互作用しうるものである。式（1）～（5）の化合物において、 $Y$ 基は同一でも異なってもよく、 $R^a$ および $R^b$ は1個またはそれ以上の $Y$ 基を保有することができる。異なる $Y$ 基間の、または $Y$ 基と支持体との相互作用により、耐水性および耐光性でありかつ迅速に定着するプリントまたは画像が支持体上に形成される。 $Y$ 基は、好ましくは $OH$ 、 $NH_2$ 、 $NHR^{24}$ 、 $CO$ 、 $OH$ 、 $CONH_2$ 、 $CONHR^{24}$ 、 $SO_2NH_2$ 、 $SO_2NHR^{24}$ 、 $NHC CONH_2$ 、 $NHC CONHR^{24}$ 、 $=NOH$ 、 $OR^{24}$ 、 $CN$ 、 $-NHC(=NH)NH_2$ 、 $-SC(=NH)NH_2$ 、 $NO_2$ 、モノクロロ-S-トリアジニルおよびハロゲンから選

(16)

択

され（ここでR<sup>24</sup>はアルキル、アリールまたはアラルキルである）、より好ましくは少なくとも1個のH原子をもつ基から選択され、特にNH<sub>2</sub>、NHR<sup>24</sup>、C<sup>24</sup>OOH、CONH<sub>2</sub>、CONHR<sup>4</sup>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NHR<sup>4</sup>、NHCONH<sub>2</sub>、NHCONHR<sup>24</sup>および=NOHから選択される。

好ましいサブグループの化合物は、Chが式（2）の基である化合物である。

さらに好ましいサブグループの化合物は、Chが $\alpha$ -分枝N-アルキル基を含む置換された基を含む化合物である。

さらに好ましいサブグループの化合物は、Chが式（2）の基であり、かつ $\alpha$ -分枝N-アルキル基を含む置換された基を含む化合物である。

本発明化合物が150～600の分子量をもつことが好ましい。

前記のいずれかの基が所望により置換されている場合、これらの任意置換基は好ましくは-CN、-NO<sub>2</sub>、-C1、-F、-Br、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>-アルキル、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>-アルコキシ、-NHCOOC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>-アルキル、NHCOフェニル、-HSO<sub>2</sub>フェニルおよびフェノキシから選択される。

式（1）の化合物のあるものは新規であり、したがって本発明の他の1態様をなす。

特に好ましい式（1）の化合物は、Chが所望により置換された式（2）または式（2b）または式（3）または式（4）または式（5）の基である化合物である。

特に好ましい式（1）の化合物は、Chが所望により置換された式（2）の基であり、式中のXが-C(R)であり、AおよびRが前記に定めたものである化合物である。

式（3）の化合物において、好ましい化合物群はR<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>のうち少なくとも1つがC<sub>2</sub>～10-アルキレンであるもの、より好ましくはR<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>のうち両方がC<sub>2</sub>～10-アルキレンであるものである。式（5）の化合物においては、R<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>の1つがC<sub>2</sub>～10-アルキレンであること、かつ任意置換基が-CN、-NO<sub>2</sub>、-C1、-F、-Br、C<sub>1</sub>～6-アルキルおよびC<sub>1</sub>～6-アルコ

(17)

キシから選択されることが好ましい。

XがNであり、かつAがA<sup>1</sup>—Nである式(2)の化合物においては、R<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>で表されるスペーサー基がSもしくはS<sub>i</sub>を含むか、またはアルキレン鎖中に2個より多くのC原子を含むことが好ましく、このような化合物においてはYがNH<sub>2</sub>、NHR<sup>4</sup>、COOH、CONH<sub>2</sub>、CONHR<sup>24</sup>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NHR<sup>24</sup>、NHCONH<sub>2</sub>、NHCONHR<sup>24</sup>、=NOH、OR<sup>24</sup>、CN、NO<sub>2</sub>およびモノクロロ—S—トリアジニルから選択され、かつ任意置換基が—CN、—NO<sub>2</sub>、—Cl、—F、—Br、C<sub>1</sub>～<sub>6</sub>—アルキルおよびC<sub>1</sub>～<sub>6</sub>—アルコキシから選択されることがさらに好ましい。

本発明の化合物は、欧州特許EP285665、EP400706、EP483791などに記載される常法により製造できる。

インクジェットプリント法に用いられる支持体は紙、プラスチック、テキスタイル、金属またはガラスであってもよく、好ましくは紙、プラスチックまたはテキスタイル材料、特に天然、半合成または合成材料である。

天然テキスタイル材料の例には、羊毛、絹、毛髪およびセルロース材料、特に木綿、ジュート、大麻、亜麻纖維(flax)および亜麻織物(linen)が含まれる。

合成および半合成材料の例には、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリルおよびポリウレタンが含まれる。

本発明のインキ組成物の媒質は、液体または低融点固体であってもよい。液体媒質は水性または溶剤型であってもよい。水性インキ組成物は一般に事務用および家庭用プリンターに用いられ、一方、溶剤型インキ組成物は工業用の連続プリンターに用いられる。

式(1)の化合物が水性または溶剤の媒質に完全に溶解して溶液を形成することが好ましい。

本発明のインキ組成物は、インキの全重量に対し好ましくは0.5～20重量%、より好ましくは0.5～15重量%、特に1～3重量%の式(1)の化合物を含有する。多くのインキ組成物が5重量%未満の着色剤を含有するが、濃縮液を調製し、これを用いてより希薄なインキを調製しうるよう、またインキの使

(18)

用中に液体媒質の蒸発が起こった場合に化合物の沈殿を最小限に抑えるために、化合物が約10%以上の溶解度をもつことが望ましい。

液体媒質が水性である場合、それは好ましくは水、または水と1種もしくはそ

れ以上の水溶性有機溶剤との混合物である。水と有機溶剤（1種もしくはそれ以上）の重量比は、好ましくは99:1~1:99、より好ましくは99:1~50:50、特に95:5~80:20である。水溶性有機溶剤（1種もしくはそれ以上）は、好ましくは以下のものから選択される：C<sub>1</sub>~4-アルカノール、たとえばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノールまたはイソブタノール；アミド、たとえばジメチルホルムアミドまたはジメチルアセトアミド；ケトンまたはケトンアルコール、たとえばアセトンまたはジアセトンアルコール；エーテル、たとえばテトラヒドロフランまたはジオキサン；オリゴーまたはポリーアルキレングリコール、たとえばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコール；C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>-アルキレン基を含むアルキレングリコールまたはチオグリコール、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンチレングリコールまたはヘキシレングリコールおよびチオジグリコール；ポリオール、たとえばグリセリンまたは1, 2, 6-ヘキサントリオール；多価アルコールのC<sub>1</sub>~4-アルキルエーテル、たとえば2-メトキシエタノール、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、2-(2-エトキシエトキシ)エタノール、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エタノール、2-[2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ]エタノール；複素環式ケトン、たとえば2-ピロリドンおよびN-メチル-2-ピロリドン；上記の水溶性有機溶剤2種以上を含有する混合物、たとえばチオジグリコールと第2のグリコール、またはジエチレングリコールと2-ピロリドン。

好ましい水溶性有機溶剤は、2-ピロリドン；N-メチル-2-ピロリドン；アルキレン-およびオリゴー-アルキレン-グリコール、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール；ならびに多価アルコールの低級アルキルエーテル、たとえば2-メトキシ-2-エトキシ-2-エトキシエ

タノール；ならびに最高500の分子量をもつポリエチレングリコールである。好ましい溶剤混合物の具体例は、水およびジエチレングリコールおよび／または2-ピロリドンもしくはN-メチルピロリドンの、それぞれ重量比75～95：25～5および60～80：0～20：0～20の2成分または3成分混合物である。

る。

好適なインキ媒質の例は、米国特許第4,963,189号、第4,703,113号、第4,626,284号および欧州特許第4,251,50A号に示されている。

本発明の他の態様によれば、インキジェットプリンターを用いてインキ組成物で支持体にプリントする方法であって、インキ組成物が少なくとも1種の式(1)の化合物を含むことを特徴とする方法が提供される。

前記インキ組成物の付与に適した方法は、インキを溜めから小さなオリフィスを通して噴出させることによって小さな液滴となし、これによりインキ滴を支持体へ向かわせることを含む。この方法は、一般にインキジェットプリント法と呼ばれ、本発明のインキに好ましいインキジェットプリント法は圧電式インキジェットプリント法とサーマルインキジェットプリント法である。サーマルインキジェットプリント法では、オリフィスに隣接する抵抗器が支持体と溜めの間を相対的に移動する際にプログラミングされた熱パルスを溜め内のインキに付与する。

好ましい支持体には、オーバーヘッドプロジェクター用スライド、または普通紙および処理紙を含めた紙（酸性、アルカリ性または中性のいずれであってもよい）、または木綿などのテキスタイル材料が含まれる。

本方法に用いる好ましいインキ組成物は前記のものである。

本発明の他の態様によれば、式(1)の化合物を含むインキ組成物でプリントした紙またはオーバーヘッドプロジェクター用スライドまたはテキスタイル材料が提供される。

液体媒質が溶剤型である場合、溶剤は好ましくはケトン類、アルカノール、脂肪族炭化水素、エステル、エーテル類、アミドまたはその混合物から選択される

。脂肪族炭化水素を溶剤として用いる場合、極性溶剤、たとえばアルコール類、エステル、エーテル類またはアミドを添加することが好ましい。好ましい溶剤には、ケトン類、特にメチルエチルケトン、およびアルカノール、特にエタノールおよびn-プロパノールが含まれる。

溶剤型インキ組成物は、短い乾燥時間が要求される場合、特に疎水性支持体、たとえばプラスチック、金属またはガラス上にプリントする場合に用いられる。

インキ組成物の媒質が低融点固体である場合、固体の融点は好ましくは60℃～125℃ある。好適な低融点固体には、長鎖の脂肪酸またはアルコール類、好ましくはC18～24鎖のもの、またはスルホンアミドが含まれる。式(1)の化合物を低融点固体に溶解するか、またはそれに微細に分散させてもよい。

本発明の他の態様によれば、式(1)の化合物を含む前記のいずれかのインキ組成物でテキスタイル材料を着色する方法であって：

- i) テキスタイル材料にインキジェットプリント法によりインキ組成物を付与し；そして
- ii) テキスタイル材料を50℃～250℃の温度で加熱して組成物を当該材料に定着させる、

工程を含む方法が提供される。

テキスタイル材料をインキジェットプリント法で着色する方法は好ましくは、水溶性塩基、ヒドロトロピー剤および増粘剤を含む水性前処理組成物でテキスタイル材料を前処理し、次いでこの前処理済みテキスタイル材料から水を除去して前処理済み乾燥テキスタイル材料となし、これに前記工程i)のインキジェットプリントを施すことを含む。

前処理組成物は、増粘剤を含有する水の中における塩基およびヒドロトロピー剤の溶液を含むことが好ましい。

塩基は、好ましくは無機アルカリ塩基、特にアルカリ金属と弱酸の塩、たとえばアルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩もしくはケイ酸塩、またはアルカリ金属水酸化物である。塩基の量は、化合物と前処理済みテキスタイル材料との間の共有結合形成を促進するのに十分な塩基が前処理後のテキスタイル材料に保持されて

いる限り、広範な限度内で変更できる。塩基が炭酸水素ナトリウムである場合、組成物の全重量に対し1～5重量%の濃度を用いるのが好都合である。

ヒドロトロピー剤は、前記工程d)の熱処理に際して化合物とテキスタイル材料の間の定着反応を促進するのに十分な水を供給するために存在し、いかなる好適なヒドロトロピー剤も使用できる。好ましいヒドロトロピー剤は尿素、チオ尿素およびジシアンジアミドである。ヒドロトロピー剤の量は、ある程度熱処理の様式に依存する。熱処理にスチームを用いる場合はスチームが湿潤環境を提供する

るので、熱処理が乾式である場合より一般にヒドロトロピー剤の必要量は少ない。ヒドロトロピー剤の必要量は一般に全組成物の2.5～50重量%であり、スチーム熱処理には2.5～10重量%がより適しており、乾熱処理には20～40重量%がより適している。

増粘剤は、セルロース反応性色素の一般的プリント用のプリントペーストの調製に用いるのに適したいかなる増粘剤であってもよい。好適な増粘剤には、アルギナート、特にアルギン酸ナトリウム、キサンタンガム、モノガラクタム系増粘剤およびセルロース系増粘剤が含まれる。増粘剤の量は濃度と粘度の関係に応じて広範な限度内で変更できる。しかし10～1000mPa・s、好ましくは10～100mPa・s（ブルックフィールドRVF粘度計で測定）の粘度を与えるのに十分な増粘剤が好ましい。アルギナート系増粘剤については、この範囲は前処理組成物の全重量に対し10～20重量%を用いることにより得ることができる。

前処理組成物の残部は好ましくは水であるが、テキスタイル材料への本発明化合物の定着を補助するために、または定着前に化合物が着色領域から非着色領域へ拡散（移行）するのを阻止することによりプリントの鮮明度を高めるために、他の成分を添加してもよい。

定着促進剤の例は、カチオン性ポリマー、たとえばジシアンアミド／フェノールホルムアルデヒド／塩化アンモニウム縮合物、たとえばMATEXIL FC-PN（ICIから入手される）の50%水溶液である。これはテキスタイル材料および本発明化合物（反応性基の加水分解により非反応性にした化合物ですら

) に対し強い親和性をもち、したがってテキスタイル材料に対する化合物の定着を高める。

移行防止剤の例は、低分子量アクリル樹脂、たとえばポリ(アクリル酸)およびポリ(アクリル酸ビニル)のようなポリアクリレートである。

式(1)の化合物がモノクロロ-S-トリアジニル反応性基を含む場合、テキスタイル材料に固着する化合物の収率は前処理組成物に特定の第三級アミンを添加することによって改良しうることが見出された。これらのアミンは、反応性基と相互作用して塩素原子を置換し、第三級アミンに対応する第四級窒素型脱離基

を形成し、これが化合物とテキスタイル材料の定着反応中に排除されるものである。したがって前処理組成物がこのような第三級アミンをも含有することが本発明方法の好ましい態様である。いかなる第三級アミンも使用できるが、好ましい第三級アミンは実質的に無臭の化合物、たとえば1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)および置換ピリジン、好ましくはカルボキシピリジン、特にピリジン環の3または4位がカルボン酸基で置換されたもの、たとえばニコチン酸またはイソニコチン酸である。

ただし、他の物質を前処理組成物に添加する場合、それらの作用のバランスをとり、組成物の他の成分との相互作用を避けるように注意を払わなければならぬ。

本発明方法の前処理段階で、前処理組成物を好ましくは均一にテキスタイル材料に付与する。深く浸透したプリントまたは濃い色彩が必要な場合には、前処理組成物が材料全体に均一に分散するように、好ましくはパジングまたはこれに類する方法で組成物を付与する。しかし表面的なプリントが必要であるにすぎない場合、前処理組成物をプリント法、たとえばスクリーンプリント法もしくはローラープリント法、インキジェットプリント法、またはバー塗布によりテキスタイル材料の表面に付与することができる。

本発明方法の前処理段階で、前処理したテキスタイル材料からいざれか好適な乾燥法、たとえば熱風暴露または直接加熱により、たとえば赤外線もしくはマイクロ波照射により、好ましくは材料の温度が100℃を越えないようにして水を

(23)

除去することができる。

テキスタイル材料へのインキ組成物の付与、すなわち本発明方法の工程 (i) は、ドロップ・オン・ディマンド (drop on demand, DOD) 法または連続流法のいずれのインキジェットプリント法によっても行うことができる。インキ組成物は好ましくは、水の蒸発を防ぐための保湿剤、ならびに溶液中の真菌、細菌および/または藻類の増殖を阻止するための防腐剤をも含有する。反応性基が中性環境ですら不安定である場合には、水性組成物中で、また定着に際して起こる化合物の反応性基の加水分解は、保湿剤としてのグリコールまたはグリコール混合物 (第一級ヒドロキシ基が 1 個以下のもの) の使用により阻止で

きる。好適な保湿剤の例は、プロパン-1, 2-ジオール、ブタン-1, 2-ジオール、ブタン-2, 3-ジオールおよびブタン-1, 3-ジオールである。ただし第一級ヒドロキシ基 2 個以上をもつポリオールおよび/または第一級アルコールが合計で最高約 10 %、好ましくは 5 %以下の少量存在するのは許容できるが、本発明組成物はこのような化合物を含まないことが好ましい。インキジェットプリント法がインキ滴の帯電および電気制御による屈折を伴う場合、本組成物はインキ滴に付加される電荷を増強および安定化するために、イオン化した塩などの導電性物質をも含有することが好ましい。この目的に好適な塩類は鉱酸のアルカリ金属塩である。

インキ組成物を付与したのち、テキスタイル材料に前記化合物を定着させるために熱を付加する前に、プリントしたテキスタイル材料から比較的低い温度 (100°C より低い) で水を除去することが一般に望ましい。これによりプリント領域から非プリント領域への化合物の拡散が最小限に抑えられることが認められている。前処理したテキスタイル材料については、水の除去は熱風または赤外線もしくはマイクロ波照射線への暴露などの熱によることが好ましい。

本発明方法の工程 (ii) では、前記化合物と纖維の反応を行わせ、これにより化合物をテキスタイル材料に定着させるために、好ましくは低温乾燥による水の除去後に 100°C ~ 200°C の温度で最高 20 分間の乾熱またはスチーム加熱へ

の露出により、プリントしたテキスタイル材料に短期間の熱処理を施す。スチーム加熱（湿熱）処理を用いる場合はプリントした材料を100～105℃の温度に5～15分間保持することが好ましく、一方、乾熱処理を用いる場合はプリントした材料を140～160℃の温度に2～8分間保持することが好ましい。

テキスタイル材料を放冷したのち、テキスタイル材料を乾燥させる前に、水および界面活性剤水溶液中での一連の高温および低温洗浄を伴う洗浄シーケンスにより、前処理組成物およびインキ組成物の定着していない化合物および他の成分をテキスタイル材料から除去することができる。

本発明の他の態様によれば、本発明によるいずれかのインキ組成物で着色した、または本発明方法により着色したテキスタイル材料、特にセルローステキスタイル材料が提供される。

本発明の他の態様によれば、トナー樹脂および化合物を含むトナー樹脂組成物であって、化合物が式（1）であることを特徴とする組成物が提供される。

このトナー樹脂は、トナー組成物の調製に用いるのに適した熱可塑性樹脂である。好ましいトナー樹脂は、スチレンまたは置換スチレンのポリマーまたはコポリマー、たとえばポリスチレンまたはスチレン-ブタジエンコポリマー、特にスチレン-アクリル系コポリマー、たとえばスチレン-メタクリル酸ブチルコポリマーである。他の好適なトナー樹脂には、ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリアルケン、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリアミド、シリコーン、エポキシ樹脂およびフェノール樹脂が含まれる。トナー樹脂の例は、R. M. SchäferによるElectrophotography (フォーカル・プレス社)、米国特許第5143809号、英国特許第2090008号、米国特許第4206064号および米国特許第4407928号に示されている。

トナー樹脂組成物は、トナー樹脂組成物の全重量に対し、好ましくは0.1～20%、より好ましくは3～10%の式（1）の化合物を含有する。

トナー樹脂組成物は当技術分野で知られているいずれかの方法で調製され、一般にトナー樹脂をポールミル中において樹脂の融点より高い温度で混練することにより電荷制御剤（CCA）および式（1）の化合物と混合することを含む。一

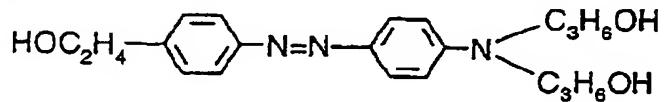
般にこれは、CCAおよび化合物をトナー樹脂全体に分散させるために、溶融トナー樹脂組成物を120～200℃の温度で数時間混合することを伴う。次いでトナー樹脂を冷却し、破碎し、粒子の平均直径が好ましくは20μm未満、高分解能エレクトロリプログラマーにはより好ましくは1～10μmになるまで超微粉碎する。こうして得た粉末状トナー樹脂組成物をそのまま用いてもよく、または例えば好適なブレンディング機中で混合することにより微細シリカなどの不活性固体希釈剤で希釈してもよい。

CCAは国際特許出願公開第WO 94/23344号に、より詳細に記載されている。

本発明のインキ組成物の調製に利用できる以下の実施例により、本発明をさらに説明する。別途明記しない限り、実施例中の部および%はすべて重量による。

### 実施例1

#### 下記化合物の製造



i) アニリン(18.6g)、3-クロロプロパン-1-オール(56.7g)および炭酸カルシウム(30.0g)を水(250cm<sup>3</sup>)中で30時間還流した。得られた混合物を濾過し、濾液を油層と水層に分離した。この油をジクロロメタンに溶解し、溶剤を除去すると、N,N-ジ(3-ヒドロキシ-n-プロピル)アニリンが褐色の油として残留した。

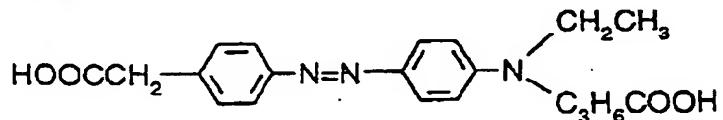
ii) 2-(4-アミノフェニル)エタノール(10g)を水(240cm<sup>3</sup>)中の濃塩酸(40cm<sup>3</sup>)の混合物に0～5℃で攪拌しながら少量ずつ添加し、水(20cm<sup>3</sup>)中の亜硝酸ナトリウム(5.1g)を滴加した。混合物を1時間攪拌し、過剰の亜硝酸をスルファミン酸の添加により分解した。得られた溶液を攪拌しながらメタノール(300cm<sup>3</sup>)中のN,N-ジ(3-ヒドロキシ-n-プロピル)アニリン(15g)の溶液に0～5℃で添加し、1時間攪拌し、水(400cm<sup>3</sup>)で希釈し、酢酸ナトリウムを添加してpHを4に調整した。

(26)

得られた溶液を酢酸エチル（400 cm<sup>3</sup>で4回）で抽出し、抽出液を合わせて硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過し、蒸発させると、赤色の油が残留した。これをカラムクロマトグラフィーにより精製すると、表題化合物が残留した。融点98～100℃

### 実施例2

#### 下記化合物の製造

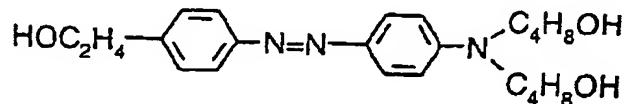


実施例1につき上記に述べた方法に従い、ただしアニリンの代わりにN-エチルアニリンを用い、3-クロロプロパン-1-オールの代わりに4-ブロモ酪酸エチルを用い、2-(4-アミノフェニル)エタノールの代わりに4-アミノフェニル酢酸を用い、生成物をメタノール中の水酸化ナトリウムで加水分解して、表

題化合物を得た。融点147～148℃。

### 実施例3

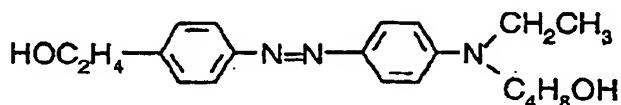
#### 下記化合物の製造



実施例1につき上記に述べた方法に従い、ただし3-クロロプロパン-1-オールの代わりに4-ブロモブタン-1-オールを用いて、表題化合物を得た。融点109℃。

### 実施例4

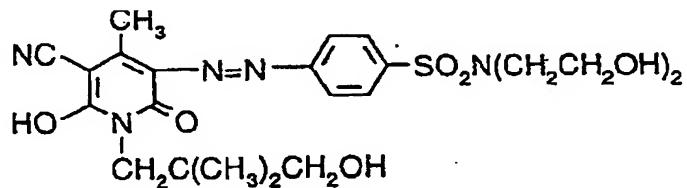
#### 下記化合物の製造



実施例2につき上記に述べた方法に従い、ただし4-ブロモ酪酸エチルの代わりに4-ブロモブタン-1-オールを用いて、表題化合物を得た。融点105～107℃。

### 実施例5

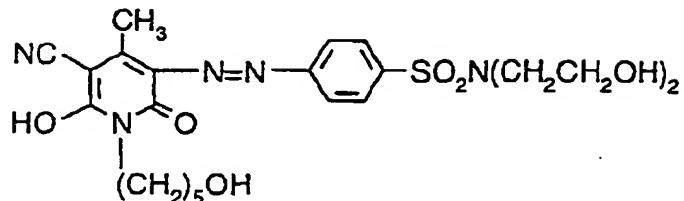
#### 下記化合物の製造



i) 3-シアノ-1-(3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロピル)-6-ヒドロキシ-4-メチルピリド-2-オンの合成

アセト酢酸エチル(13g)およびシアノ酢酸エチル(11.3g)を順に、ネオペンタノールアミン(25.7g)および水(5cm<sup>3</sup>)の混合物に、温度を10℃より低く維持しながら添加した。次いで混合物を16時間還流したのち、水(50cm<sup>3</sup>)に装入した。この水溶液を塩酸で酸性化した。数時間攪拌した際に沈殿したピンク色固体を濾過により単離し、水で洗浄し、減圧下で乾燥させた。収量13.1g

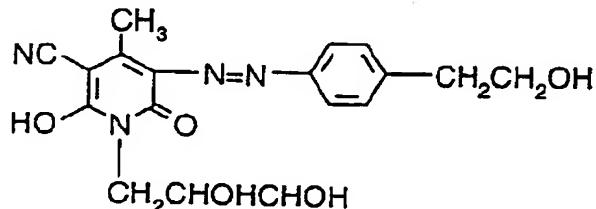
ii) 4-アミノ-N, N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)ベンゼンスルホンアミド(2.6g)を水(20cm<sup>3</sup>)中で攪拌し、塩酸(3cm<sup>3</sup>)を添加した。10℃より低い温度にまで冷却したのち、温度を10℃より低く維持しながら最小量の水中の亜硝酸ナトリウム(0.8g)の溶液を添加した。0.25時間攪拌したのち、スルファミン酸の添加によって過剰の亜硝酸を分解した。得られたジアゾニウム塩溶液をメタノール(50cm<sup>3</sup>)中の3-シアノ-6-ヒドロキシ-4-メチル-1, 3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロピルピリド-2-オン(2.4g)の懸濁液に滴加した。0.5時間攪拌したのち、黄色生成物を濾過により単離し、エタノールで洗浄し、これから再結晶して、融点268～270℃の純粋な生成物4g(80%)を得た。 $(\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{CH}_2) = 432\text{nm})$ 。

実施例6下記化合物の製造

i) 3-シアノ-6-ヒドロキシ-4-メチル-1-(5-ヒドロキシペンチル) ピリド-2-オンの合成

i) 実施例4 i) と同様な方法で、ネオペンタノールアミンの代わりに5-アミノペンタノールを用いて表題化合物を合成した。

ii) 実施例5 ii) と同様な方法で、3-シアノ-6-ヒドロキシ-4-メチル-1-(5-ヒドロキシペンチル) ピリド-2-オンをカップリング成分として用いて上記化合物を合成した。

実施例7下記化合物の製造

i) 3-シアノ-1-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)-6-ヒドロキシ-4-メチルピリド-2-オンの合成

実施例4 i) と同様な方法で、ネオペンタノールアミンの代わりに3-アミノプロパン-1, 2-ジオール (22.75 g) を用いて表題化合物を合成した。

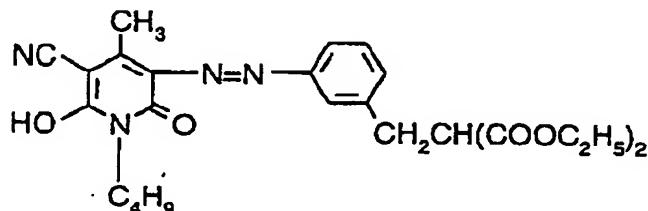
ii) 2-(4-アミノフェニル) エタノール (2.74 g) を水 (40 cm<sup>3</sup>) および塩酸 (6 cm<sup>3</sup>) の混合物に溶解した。10℃より低い温度に冷却したのち、温度を10℃より低く維持しながら、水 (5 cm<sup>3</sup>) 中の亜硝酸ナトリウム (1.6 g) の溶液を攪拌下に添加した。0.25時間攪拌したのち、過剰の亜硝酸をスルファミン酸で分解し、得られたジアゾニウム塩溶液をメタノール (

(29)

100 cm<sup>3</sup>) 中の 3-シアノ-1-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)-6-ヒドロキシ-4-メチルピリド-2-オン (4. 5 g) の溶液に徐々に添加した。生成物を濾過により単離し、メタノールで洗浄し、減圧下で乾燥させた。融点 182~4℃。

### 実施例 8

#### 下記化合物の製造



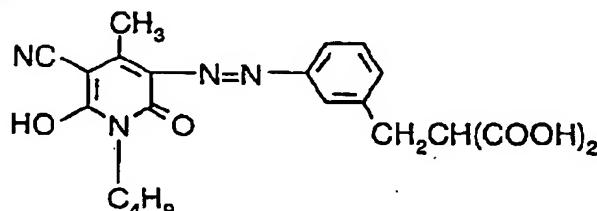
#### i) (3-アミノベンジル) マロン酸ジエチルの合成

3-ニトロベンズアルデヒドとマロン酸ジエチルの反応により得られた 3-ニトロベンジリデンマロン酸ジエチル (75 g) をエタノール (750 cm<sup>3</sup>) に懸濁し、それ以上の水素の取込みが見られなくなるまで、パラジウム触媒の存在下に水素で還元した。濾過したのち、溶剤を減圧下で蒸発させて、純粋な生成物を褐色の油として得た。

ii) 上記 i) の生成物 (5. 3 g) を実施例 7 の記載に従ってジアゾ化し、次いで濾過したのち、メタノール (100 cm<sup>3</sup>) 中の 1-n-ブチル-3-シアノ-6-ヒドロキシピリド-2-オン (4. 12 g) の溶液に徐々に添加した。1 時間攪拌したのち、水 (100 cm<sup>3</sup>) を添加し、生成物を濾過により単離し、水で洗浄し、最後にメタノールで洗浄したのち、風乾して、表題化合物を 54 % の収率で得た。

### 実施例 9

#### 下記化合物の製造



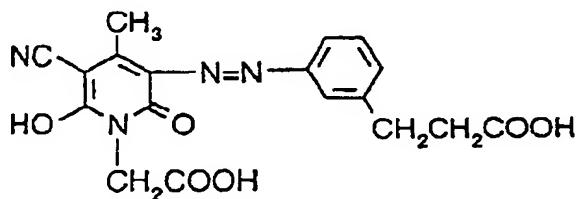
実施例 8 の生成物 (2. 4 g) を温メタノール (25 cm<sup>3</sup>) に溶解し、水酸

(30)

化ナトリウム水溶液 (40% w/w, 1. 5 cm<sup>3</sup>) を滴加した。得られたペーストを水 (100 cm<sup>3</sup>) に注入し、室温に冷却し、暗色溶液を塩酸で酸性化すると黄色沈殿が生じ、これを濾過して水で洗浄したのち、風乾した。高温の酢酸エチルに懸濁することにより痕跡量の不純物を除去した。濾過し、酢酸エチルで洗浄すると、純粹な生成物が得られた (94%)。融点 189~92°C。

### 実施例 10

#### 下記化合物の製造



#### i) (3-アミノフェニル) プロピオン酸

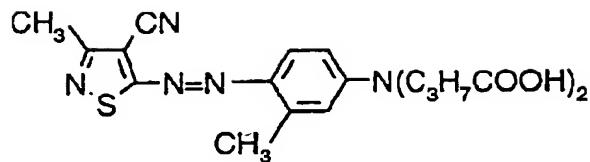
3-ニトロケイ皮酸 (50 g) をエタノール (600 cm<sup>3</sup>) に懸濁し、それ以上の水素の取込みが見られなくなるまで、パラジウム触媒の存在下に還元した。濾過したのち、溶剤を減圧下で蒸発させて、純粹な生成物を定量的な収率で褐色の油として得た。これは徐々に結晶化した。

ii) 3-(3-アミノフェニル) プロピオン酸 (0. 83 g) を水 (20 cm<sup>3</sup>) 中の塩酸 (3 cm<sup>3</sup>) の溶液に 0°C で添加した。次いで温度を 5°C より低く維持しながら最小量の水中の亜硝酸ナトリウム (0. 35 g) の溶液を滴加した。0. 25 時間攪拌したのち、過剰の亜硝酸をスルファミン酸で分解し、ジアゾニウム塩溶液を濾過したのち、メタノール (50 cm<sup>3</sup>) 中の 1-カルボキシメチル-3-シアノ-6-ヒドロキシ-4-メチルピリド-2-オン (1. 04 g) の冷却した溶液に徐々に添加した。1 時間攪拌したのち、黄色生成物を濾別し、水およびメタノールで洗浄し、乾燥させた (81%)。融点 258~60°C、λ<sub>max</sub> (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) 434 nm。

### 実施例 11

#### 下記化合物の製造

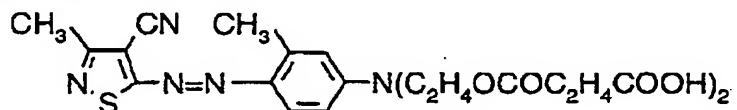
(31)



4-(4-シアノ-3-メチルイソチアゾール-5-イルアゾ)-N, N-ビス-(3-エトキシカルボニルプロピル)-3-トルイジン (1. 4 g)、メタノール (30 cm<sup>3</sup>) および水酸化ナトリウム液 (0. 5 cm<sup>3</sup>, 40% w/w) を1時間、攪拌および加熱還流した時点で、TLCは完全な加水分解を示した。冷却した混合物を水 (150 cm<sup>3</sup>) に注入し、この溶液を塩酸で酸性化した。沈殿した生成物を濾過により単離し、水で洗浄し、乾燥させて、0. 96 gの生成物を得た。融点 166~9 °C、λ<sub>max</sub> (アセトン) 548 nm。

### 実施例 1-2

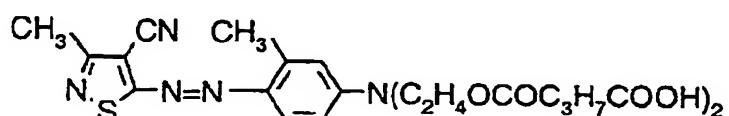
#### 下記化合物の製造



4-(4-シアノ-3-メチルイソチアゾール-5-イルアゾ)-N, N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-3-トルイジン (3. 45 g) および無水コハク酸 (4. 4 g) をピリジン (20 cm<sup>3</sup>) 中で、TLCが反応の完了を示すまで還流した。冷却した溶液を水 (200 cm<sup>3</sup>) に注入し、塩酸で酸性化した。沈殿した生成物を濾別し、水で洗浄し、減圧下で乾燥させて、分析上純粋な生成物 (90%) を得た。

### 実施例 1-3

#### 下記化合物の製造



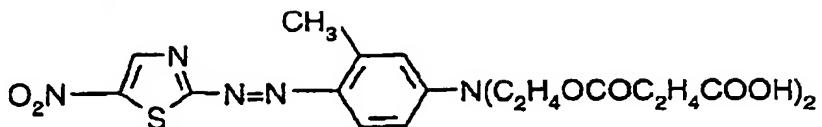
この生成物は実施例 1-2 と同様な方法で、無水コハク酸の代わりに無水グルタ

(32)

ル酸（5 g）を用いて合成され、82%の純粹な生成物を得た。

#### 実施例14

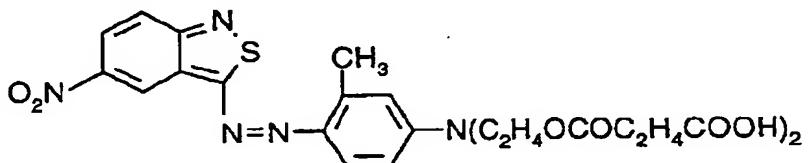
##### 下記化合物の製造



この生成物は実施例12と同様な方法で、4-(4-シアノ-3-メチルイソチアゾール-5-イルアゾ)-N, N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-3-トルイジンの代わりに4-(5-ニトロチアゾール-5-イルアゾ)-N, N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-3-トルイジン（3.38 g）を用いて合成された。

#### 実施例15

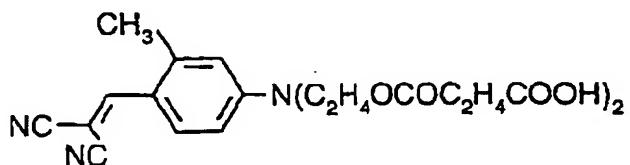
##### 下記化合物の製造



この生成物は実施例12と同様な方法で、4-(4-シアノ-3-メチルイソチアゾール-5-イルアゾ)-N, N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-3-トルイジンの代わりにN, N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-4-(5-ニトロベンゾチアゾール-7-イルアゾ)-3-トルイジン（4.05 g）を用いて合成された。

#### 実施例16

##### 下記化合物の製造

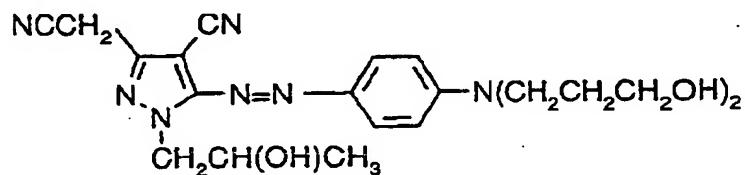


(33)

N, N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-4-ホルミル-3-トルイジン (3. 85 g) およびマロノニトリル (1. 14 g) の、エタノール (20 cm<sup>3</sup>) 中における溶液に、数滴のピペリジンを添加した。この溶液を 0. 5 時間還流し、冷却し、水 (150 cm<sup>3</sup>) に注入した。得られた生成物を濾過し、洗浄し、乾燥させた。実施例 12 の記載に従って無水コハク酸と反応させて、黄色固体を得た (86%)。

### 実施例 17

#### 下記化合物の製造



i) 水 (250 cm<sup>3</sup>) 中のアニリン (18. 6 g)、3-クロロプロパン-1-オール (56. 7 g) および炭酸カルシウム (30 g) を 30 時間還流した。得られた混合物を濾過し、濾液を油層と水層に分離した。油をジクロロメタンに溶解し、溶剤を除去すると、N, N-ビス-(3-ヒドロキシプロピル) アニリンが褐色の油として残留した。

ii) 5-アミノ-4-シアノ-3-シアノメチルピラゾール (14. 7 g) を塩酸 (48 cm<sup>3</sup>) および酢酸 (320 cm<sup>3</sup>) の混合物に 0~5°C で攪拌しながら少量ずつ添加し、水 (32 cm<sup>3</sup>) 中の亜硝酸ナトリウム (8. 28 g) を滴加した。混合物を 1 時間攪拌し、過剰の亜硝酸をスルファミン酸の添加により分解した。得られた溶液を攪拌しながらメタノール (400 cm<sup>3</sup>) 中の N, N-

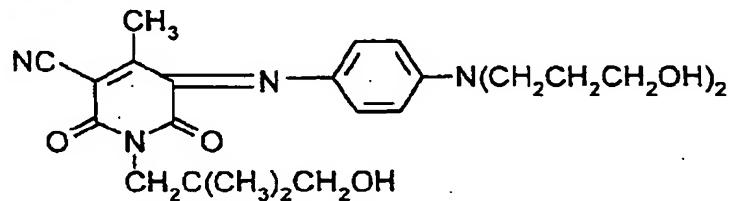
ビス-(3-ヒドロキシプロピル) アニリン (20. 6 cm<sup>3</sup>) の溶液に 0~5°C で添加し、1 時間攪拌し、水 (500 cm<sup>3</sup>) で希釈し、酢酸ナトリウムを添加して pH を 4 に調整した。得られた溶液を酢酸エチル (300 cm<sup>3</sup> で 3 回) で抽出し、抽出液を合わせて硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過し、蒸発させると、N, N-ビス-(3-ヒドロキシプロピル)-アミノ-4-(4-シアノ-3-シアノメチルピラゾール-5-イルアゾ) アニリンがオレンジ色の固体とし

て残留した。

iii) クロロアセトン (2. 3 g) を攪拌しながら、ヨウ化テトラブチルアンモニウム (0. 4 g)、N, N- (3-ヒドロキシプロピル) -アミノ-4- (4-シアノ-3-シアノメチルピラゾール-5-イルアゾ) アニリン (8. 5 g)、水酸化カリウム (1. 29 g) および水 (20 cm<sup>3</sup>) の、アセトン (120 cm<sup>3</sup>) 中における混合物に滴加した。混合物を15時間攪拌し、水 (300 cm<sup>3</sup>) で希釈すると、生成物が深紅色固体として残留した。生成物をメタノール (20 cm<sup>3</sup>) に添加し、激しく攪拌しながら過剰の水素化ホウ素ナトリウム (0. 77 g) を添加した。混合物を2時間攪拌し、アセトン (10 cm<sup>3</sup>) を添加し、次いで水 (500 cm<sup>3</sup>) を徐々に添加すると、表題化合物が赤色固体として残留した。融点104℃、λ<sub>max</sub> 500 nm、ε<sub>max</sub> 36692。

### 実施例18

#### 下記化合物の製造



i) 水 (500 cm<sup>3</sup>) 中のアニリン (37. 2 g)、3-クロロプロパン-1-オール (113. 4 g) および炭酸カルシウム (60 g) を30時間還流した。得られた混合物を濾過し、濾液を油層と水層に分離した。油をジクロロメタンに溶解し、溶剤を除去すると、N, N-ビス- (3-ヒドロキシプロピル) アニリンが褐色の油として残留した。

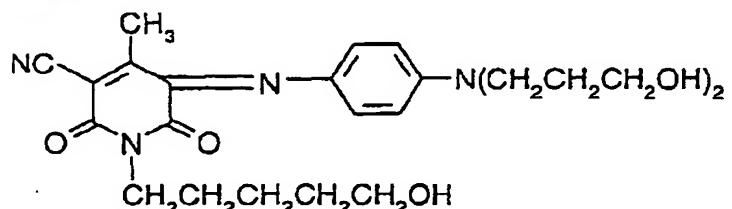
ii) N, N-ビス- (3-ヒドロキシプロピル) アニリン (10. 46 g) を塩酸 (20 cm<sup>3</sup>) に0~5℃で溶解し、水 (15 cm<sup>3</sup>) 中の亜硝酸ナトリウム (3. 45 g) を滴加した。混合物を1時間攪拌し、水 (10 cm<sup>3</sup>) を添加し、炭酸ナトリウムでアルカリ性となし、油層と水層に分離した。この油をジクロロメタンに溶解し、溶剤を除去すると、N, N-ビス- (3-ヒドロキシプロピル) -4-ニトロソアニリンが黄色固体として残留した。

iii) 鉄粉 (6.72 g)、N, N-ビス-(3-ヒドロキシプロピル)-4-ニトロソアニリン (10 g) および塩酸 (20 cm<sup>3</sup>) をメタノール (120 cm<sup>3</sup>) 中で2時間還流した。得られた混合物を炭酸ナトリウムでアルカリ性となし、濾過し、溶剤を除去すると、N, N-ビス-(3-ヒドロキシプロピル)-4-アミノアニリンが褐色固体として残留した。

i v) 過硫酸アンモニウム (9. 13 g) を攪拌しながら少量ずつ、N, N-ビス-(3-ヒドロキシプロピル)-4-アミノアニリン (4. 48 g)、3-シアノ-6-ヒドロキシ-4-メチル-1-ネオペンチルピリド-2-オン (4. 73 g)、炭酸ナトリウム (4. 24 g) およびアセトン (30 cm<sup>3</sup>) の、水 (cm) 中における混合物に添加し、1時間攪拌し、アセトンを除去し、得られた溶液を酢酸エチル (200 cm<sup>3</sup>で3回) 抽出し、抽出液を合わせて硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過し、溶剤を除去すると、表題化合物が残留した。融点166℃、 $\lambda_{\text{max}}$  569 nm (メタノール)、 $\epsilon_{\text{max}}$  25370。

### 実施例 1 9

### 下記化合物の製造



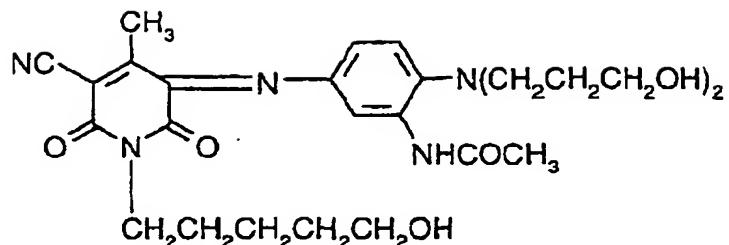
前記実施例18に述べた方法に従い、ただし3-シアノ-6-ヒドロキシ-4-メチル-ネオペンチルピリド-2-オンの代わりに3-シアノ-6-ヒドロキ

ン-1-(5-ヒドロキシペンチル)-4-メチルピリド-2-オン(4.7 g)を用いて、表題化合物を得た。融点161~162℃、 $\lambda_{\text{max}}$  590 nm、 $\varepsilon_{\text{max}}$  28717。

## 実施例 20

### 下記化合物の製造

(36)



前記実施例19に述べた方法に従い、ただしアニリンの代わりに2-アミノアセトアニリド(42.23g)を用いると、表題化合物が残留した。融点230～232℃、 $\lambda_{\text{max}}$ 644nm、 $\varepsilon_{\text{max}}$ 38299。

### 実施例21

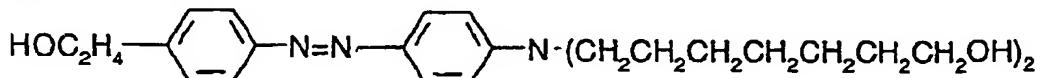
#### 下記化合物の製造



実施例1に述べた方法に従い、ただし3-クロロプロパン-1-オールの代わりに5-クロロペンタン-1-オールを用いて、表題化合物を得た。融点68～70℃、 $\lambda_{\text{max}}$ 416nm(酢酸エチル)、 $\varepsilon_{\text{max}}$ 31354。

### 実施例22

#### 下記化合物の製造

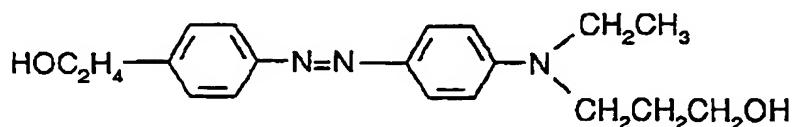


実施例1に述べた方法に従い、ただし3-クロロプロパン-1-オールの代わりに7-ブロモヘプタン-1-オールを用いて、表題化合物を得た。 $\lambda_{\text{max}}$ 41

6nm(酢酸エチル)、 $\varepsilon_{\text{max}}$ 30641。

### 実施例23

#### 下記化合物の製造

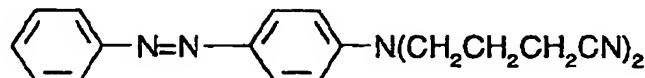


実施例2に述べた方法に従い、ただし4-ブロモ酪酸エチルの代わりにクロロ

プロパン-1-オールを用い、2-(4-アミノフェニル)酢酸の代わりに2-(4-アミノフェニル)エタノールを用いて、表題化合物を得た。 $\lambda_{\text{max}} 414$  nm (酢酸エチル)、 $\varepsilon_{\text{max}} 35656$ 。

#### 実施例24

##### 下記化合物の製造



実施例1に述べた方法に従い、ただし3-クロロプロパン-1-オールの代わりに4-クロロブチロニトリルを用い、2-(4-アミノフェニル)エタノールの代わりにアニリンを用いて、表題化合物を得た。融点88~90°C、 $\lambda_{\text{max}} 402$  nm (ジクロロメタン)、 $\varepsilon_{\text{max}} 27900$ 。

#### 実施例25

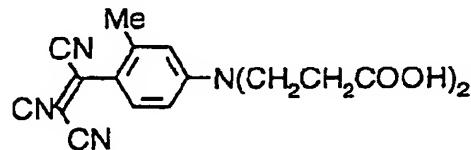
##### 下記化合物の製造



実施例1に述べた方法に従い、ただし3-クロロプロパン-1-オールの代わりにアクリルアミドを用い、2-(4-アミノフェニル)エタノールの代わりにアニリンを用いて、表題化合物を得た。融点171~175°C、 $\lambda_{\text{max}} 404$  nm (酢酸エチル)、 $\varepsilon_{\text{max}} 26932$ 。

#### 実施例26

##### 下記化合物の製造



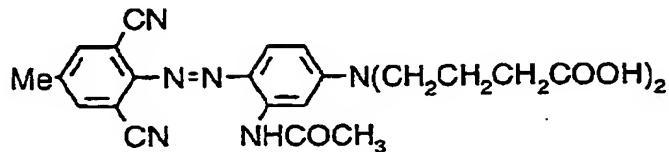
N,N-ジカルボキシエチル-3-トロイジン (2.51 g, 0.01 mol) およびジメチルホルムアミド (5 cm³) に、テトラシアノエチレン (1.28 g, 0.01 mol) を15分かけて、温度を40°Cより低く維持しながら添

(38)

加した。反応混合物を55℃に半時間加熱し、この溶液を冷却し、氷／水に注入して、粘稠な固体を得た。この固体をカラムクロマトグラフィー（シリカ；酢酸エチル）により精製して、黒色固体（1g, 28%）を得た。 $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) 524 nm。

### 実施例27

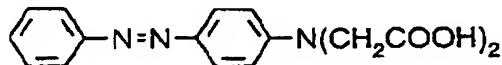
#### 下記化合物の製造



上記ジエチルエステル（1.5g, 0.003mol）をメタノール（30cm<sup>3</sup>）に溶解し、48%水酸化ナトリウム溶液（0.5cm<sup>3</sup>）を添加し、反応物を1時間、攪拌および還流した。混合物を水（150cm<sup>3</sup>）に注入し、濃HClで酸性化し、沈殿した固体を濾別し、水で洗浄し、乾燥させた（1g, 74%）。 $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) 524 nm。

### 実施例28

#### 下記化合物の製造



アニリンのジアゾ化およびN-フェニルジイミノ酢酸とのカップリングにより製造した。 $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) 396 nm。

### 実施例29

#### 下記化合物の製造



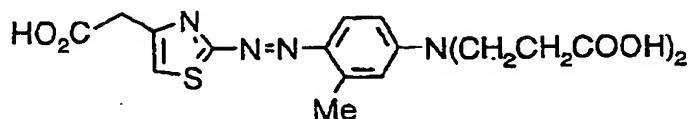
メタノール／水（25cm<sup>3</sup>）中のニトロベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレート（2.37g, 0.01mol）、およびメタノール（10cm<sup>3</sup>）中のN-フェニルジイミノ酢酸（2g, 0.01mol）を1時間攪拌して、赤みを帯びた溶液を得た。濃縮すると赤色固体が得られ、これをクロマトグラフィ

(39)

一 (シリカ ; ジクロロメタン/メタノール) により精製して、生成物を赤褐色固体 (1 g, 28%) として得た。 $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) 434 nm。

### 実施例 3 0

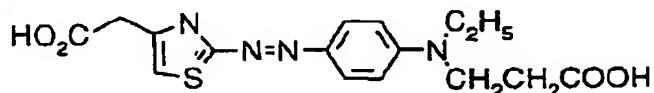
#### 下記化合物の製造



2-アミノチアゾール酢酸のジアゾ化およびN, N-ジカルボキシエチル-m-トルイジンとのカップリングにより製造した。収率 86%。 $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) 496 nm。

### 実施例 3 1

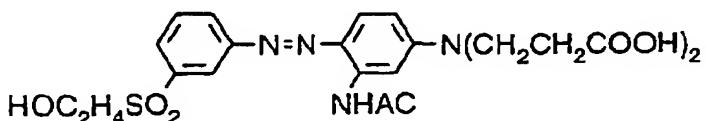
#### 下記化合物の製造



2-アミノチアゾール酢酸のジアゾ化およびN-エチル-N-ジカルボキシエチルアニリンとのカップリングにより製造した。収率 76%。 $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) 492 nm。

### 実施例 3 2

#### 下記化合物の製造

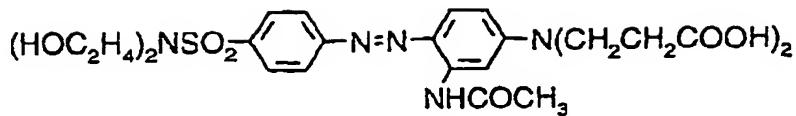


m-アミノフェニルヒドロキシエチルスルホンのジアゾ化およびジカルボキシエチル-m-アセトアニリドとのカップリングにより製造した。収率 73%。 $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) 458 nm。

### 実施例 3 3

#### 下記化合物の製造

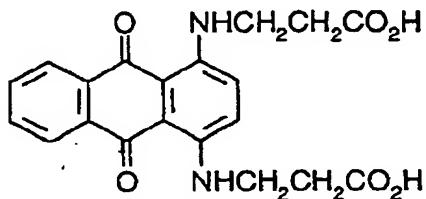
(40)



p-アミノフェニル-ジヒドロキシエチルスルホンアミドのジアゾ化およびジカルボキシエチル-m-アセトアニリドとのカップリングにより製造した。収率77%。 $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) 764 nm。

#### 実施例34

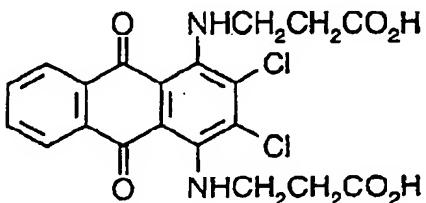
##### 下記化合物の製造



1, 4-ジアミノアントラキノン (3.6 g, 0.015 mol) およびアクリル酸 (30 cm<sup>3</sup>) を100~110°Cで1.5時間攪拌し、放冷し、メタノール (45 cm<sup>3</sup>) で希釈した。室温にまで冷却したのち、生成物を濾別し、メタノールで洗浄し、乾燥させた (4.9 g, 86%) を得た。 $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) 570 nm。

#### 実施例35

##### 下記化合物の製造

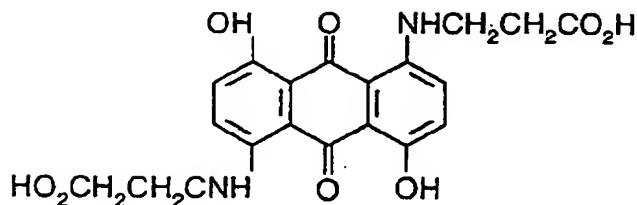


前記の実施例34に述べた方法で2, 3-ジクロロ-1, 5-ジアミノアントラキノンを用いて、必要な生成物を得た。 $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) 636 + 590 nm

#### 実施例36

##### 下記化合物の製造

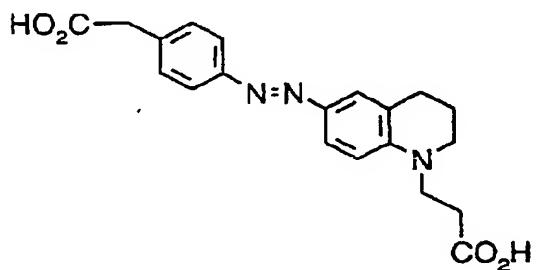
(41)



前記の実施例3 4に述べた方法でジアミノアントラルフィンを用いて、必要な生成物を得た。 $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) 660 + 610 nm。

### 実施例3 7

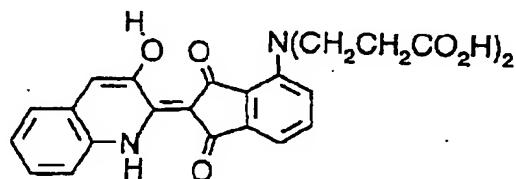
#### 下記化合物の製造



4-アミノフェニル酢酸のジアゾ化およびカルボキシエチルテトラヒドロキノリンとのカップリング。

### 実施例3 8

#### 下記化合物の製造

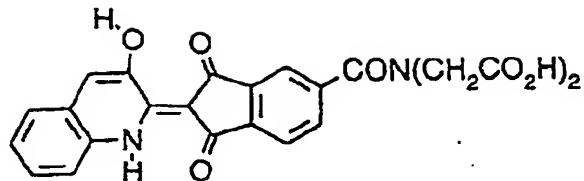


3'-ヒドロキシ-3-アミノキノフタロン (0.5 g) およびアクリル酸 (20 cm³) を混合し、135~140°Cで2時間環流攪拌した。反応物を冷却し、水 (200 cm³) に装入した。沈殿した固体を濾過し、水で洗浄し、乾燥させた (0.5 g)。 $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH)。

### 実施例3 9

#### 下記化合物の製造

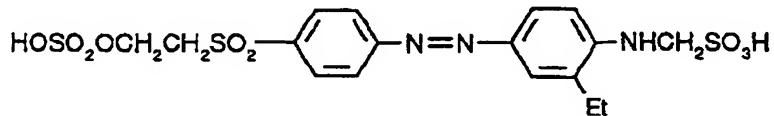
(42)



N-メチルピロリドン ( $30\text{ cm}^3$ ) 中の  $3'$ -ヒドロキシ-5-キノフタロニカルボニルクロリド (0. 01 mol) に、ピリジン ( $3\text{ cm}^3$ ) およびジイミノ酢酸 (0. 015 mol) を添加した。次いで混合物を  $120^\circ\text{C}$  に 3 時間加熱し、冷却し、水 ( $150\text{ cm}^3$ ) に注入し、希塩酸で酸性化した。沈殿した固体を濾別し、乾燥させた (3. 5 g)。

#### 実施例 4 0

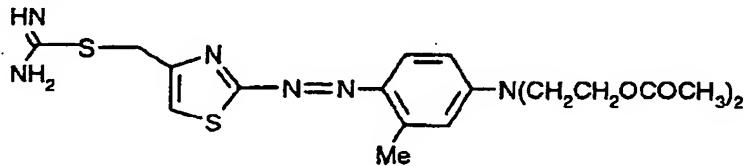
##### 下記化合物の製造



p-アミノフェニルスルファトエチルスルホンのジアゾ化およびO-エチル-N-スルホメチルアニリンとのカップリングにより製造した。 $\lambda_{\text{max}} 432\text{ nm}$

#### 実施例 4 1

##### 下記化合物の製造

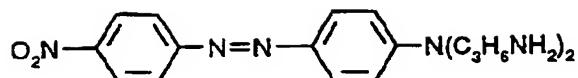


4-アミジノチオメチル-2-アミノチアゾールのジアゾ化およびビスーアセトキシエチル-m-トルイジンとのカップリングにより製造した。 $\lambda_{\text{max}} 510\text{ nm}$ 。

#### 実施例 4 2

##### 下記化合物の製造

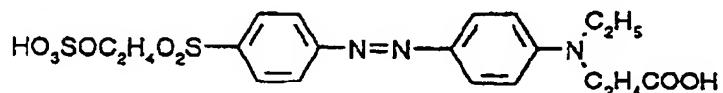
(43)



4-ニトロアニリン (4. 2 g) を攪拌しながら少量ずつ、酢酸 (200 cm<sup>3</sup>)、アロピオン酸 (9 cm<sup>3</sup>) および 40% w/w 硫酸水素ニトロシル (10 cm<sup>3</sup>) の混合物に 0 ~ 5°C で添加した。混合物を 1 時間攪拌した。得られた溶液を攪拌しながらメタノール (200 cm<sup>3</sup>) 中における N, N-ジアミノプロピルアニリン (6. 2 g) およびスルファミン酸 (1 g) の溶液に 0 ~ 5°C で添加し、1 時間攪拌し、水 (300 cm<sup>3</sup>) で希釈して、表題化合物を得た。融点 130 ~ 132°C。λ<sub>max</sub> 462 nm (アセトン)。

### 実施例 4-3

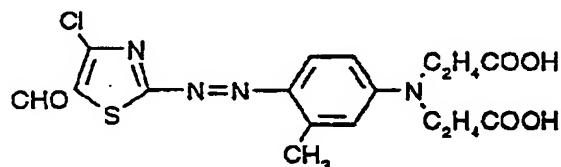
#### 下記化合物の製造



4-アミノフェニル-2-スルファトエチルスルホン (5. 8 g) を攪拌しながら少量ずつ、水 (180 cm<sup>3</sup>) 中における濃塩酸 (20 cm<sup>3</sup>) の混合物に 0 ~ 5°C で添加し、水 (200 cm<sup>3</sup>) 中の亜硝酸ナトリウム (1. 52 g) を滴加した。混合物を 1 時間攪拌し、過剰の亜硝酸をスルファミン酸の添加により分解した。得られた溶液を攪拌しながらメタノール (200 cm<sup>3</sup>) 中の N-エチル-N-カルボキシエチルアニリン (3. 86 g) の溶液に 0 ~ 5°C で添加し、1 時間攪拌し、酢酸ナトリウムを添加して pH を 4 に調整すると、表題化合物が得られた。融点 145 ~ 150°C。λ<sub>max</sub> 425 nm (メタノール)。

### 実施例 4-4

#### 下記化合物の製造



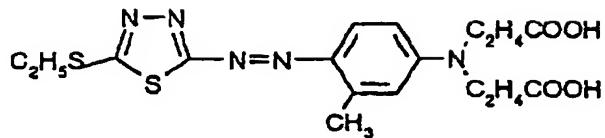
2-アミノ-4-クロロ-5-ホルミルチアゾールのジアゾ化および N, N-

(44)

ジカルボキシエチル-m-トルイジンとのカップリングにより製造した。収率 60%。 $\lambda_{\text{max}}$  536 nm (アセトン)。

#### 実施例 4.5

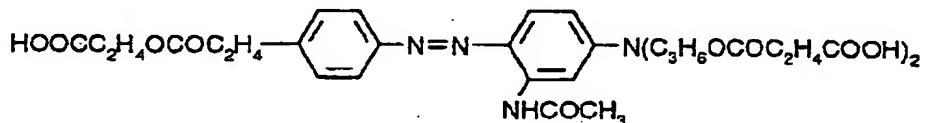
##### 下記化合物の製造



2-アミノ-5-(エチルチオ)-1,3,4-チアジアゾールのシアゾ化およびN,N-ジカルボキシエチル-m-トルイジンとのカップリングにより製造した。収率 70%。 $\lambda_{\text{max}}$  504 nm (アセトン)。

#### 実施例 4.6

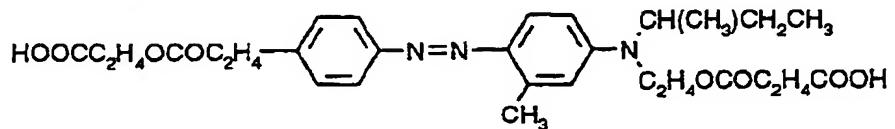
##### 下記化合物の製造



実施例 1.2 に述べた方法に従い、ただし 4-(4-シアノ-3-メチルイソチアジール-5-イルアゾ)-N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-トルイジンの代わりに 4-(4-エチルヒドロキシフェニルアゾ)-N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノアセトアニリドを用いて、表題化合物を得た。 $\lambda_{\text{max}}$  464 nm (水)。

#### 実施例 4.7

##### 下記化合物の製造



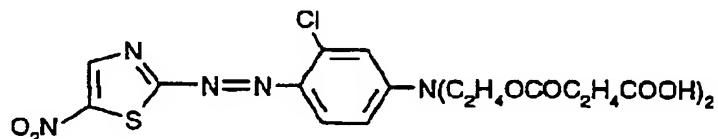
実施例 1.2 に述べた方法に従い、ただし 4-(4-シアノ-3-メチルイソチアジール-5-イルアゾ)-N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-トル

(45)

イジンの代わりに 4 - (4 - エチルヒドロキシフェニルアゾ) - N - s e c - ブチル - N - カルボキシエチル) - 3 - トライジンを用いて、表題化合物を得た。融点 140 ~ 142°C、 $\lambda_{\text{max}}$  416 nm (メタノール)。

#### 実施例 4 8

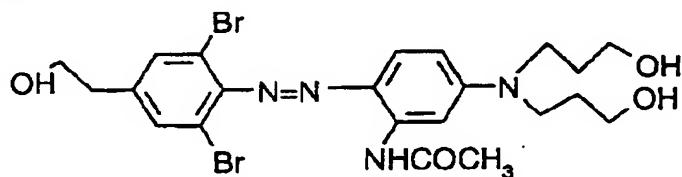
##### 下記化合物の製造



実施例 1 4 に述べた方法に従い、ただし 4 - (5 - ニトロチアゾール - 5 - アゾ) - N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) - 3 - トライジンの代わりに 4 - (5 - ニトロチアゾール) - N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) - 3 - クロロアニリンを用いて、表題化合物を得た。 $\lambda_{\text{max}}$  532 nm (メタノール)。

#### 実施例 4 9

##### 下記化合物の製造



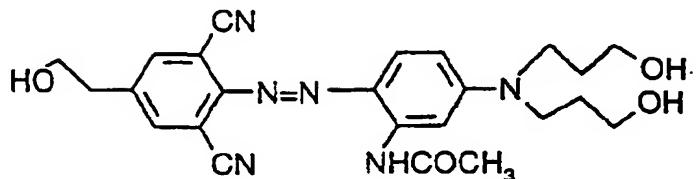
2 - (4 - アミノ - 3, 5 -ジブロモフェニル) エタノール (5. 9 g, 0. 02 mol) を酢酸 (75 cm<sup>3</sup>) に溶解し、濃塩酸 (3 cm<sup>3</sup>) を添加した。得られた懸濁液を 5°C に冷却し、温度を 8°C より低く維持しながら最小量の水中における亜硝酸ナトリウム (1. 38 g, 0. 02 mol) の溶液を添加した。15 分間攪拌したのち、スルホン指示薬に対して陽性の反応が得られ、過剰の亜硝酸をスルホン酸で分解した。ジアゾニウム塩溶液を次いでメタノール (100 cm<sup>3</sup>) 中における 3 - (N, N - ビス - 3 - ヒドロキシプロピルアミノ) アセトアニリド (5. 32 g, 0. 02 mol) の冷却した溶液に添加し、これに酢酸

(46)

ナトリウム (5. 7 g) を添加し、水 (250 cm<sup>3</sup>) で希釈し、オレンジ色の生成物を濾別し、水で十分に洗浄し、60℃の真空オーブンで乾燥させた。収率 8. 29 g (72. 4%)。

### 実施例 50

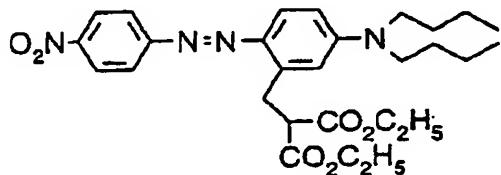
#### 下記化合物の製造



実施例 49 で得たジブロモ化合物 (5. 72 g, 0. 01 mol)、シアン化銅 (I) (1. 79 g, 0. 02 mol) および DMF (50 cm<sup>3</sup>) を 85℃ で 1. 5 時間、攪拌および加熱した。冷却した溶液を水 (250 cm<sup>3</sup>) に注入し、沈殿した生成物を濾別し、水で洗浄したのち、フィルター上で吸引して可能な限り乾燥させた。次いで粘稠な固体をソックスレー抽出器で 740P エタノールにより抽出した。溶剤の蒸発により得られた粗製固体をシリカゲルに吸着させ、酢酸エチル/メタン (80/20) で溶離するカラムクロマトグラフィーにより精製した。透明な画分すべてを合わせて回転蒸発器 (retovapor) で蒸発乾固させて、表題化合物を得た (1. 05 g, 22. 6%)。λ<sub>max</sub> = 532 ε = 41, 227。

### 実施例 51

#### 下記化合物の製造



i) (3-アミノベンジル) マロン酸ジエチル (13. 27 g, 0. 05 mol)、臭化n-ブチル (27. 4 g, 0. 2 mol)、炭酸カルシウム (7. 5 g, 0. 075 mol) および水 (50 cm<sup>3</sup>) を 100℃ で一夜、攪拌および加熱

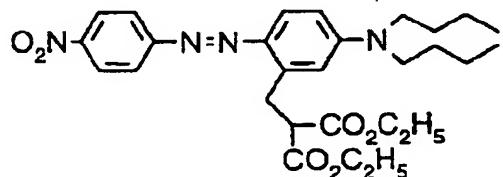
(47)

した。ガスクロマトグラフィーによる分析では、翌日に出発物質が見られなかつた。この溶液を無機物から濾別し、生成物をジクロロメタン ( $100\text{ cm}^3$  で 1 回、  $50\text{ cm}^3$  で 1 回) で抽出した。有機相を合わせて硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過し、回転蒸発器で溶剤を蒸発させて、 (3-N, N-ジ-n-ブチルアミノベンジル) マロン酸ジエチル (1.9. 1.3 g) を得た。

ii) p-ニトロベンゼンジアゾニウムフルオロボレート (1. 1.8 g, 4. 98 mol) を水-アセトン混合物に溶解し、メタノール ( $30\text{ cm}^3$ ) 中の (3-N, N-ジ-n-ブチルアミノベンジル) マロン酸ジエチル (1. 8.5 g, 4. 9 mol) の溶液中へ濾過した。さらに 30 分間攪拌したのち、混合物を水 ( $100\text{ cm}^3$ ) で希釈し、週末にかけて放置した。粘稠な固体を濾別し、水で洗浄した。試料をシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーにより精製して、表題化合物を得た (1. 8.2 g, 69. 4 %)。

### 実施例 5 2

#### 下記化合物の製造

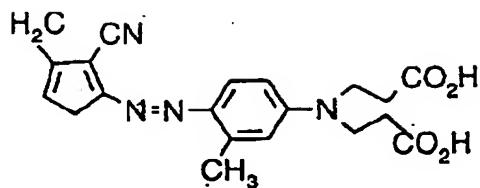


実施例 5 1 で得たアゾジエステル (1. 5 g) を緩和な加温によりメタノール ( $30\text{ cm}^3$ ) に溶解し、苛性アルカリ液 (約 4.8 % w/w, 10 滴) を攪拌しながら添加した。15 分後に TLC はアゾジエステルが残存しないことを示した。この溶液を氷 (150 g) に注ぎ、得られたスラリーを塩酸の添加により酸性化した。得られた暗赤色固体を濾別し、水で十分に洗浄したのち、風乾した。この固体をシリカゲル上でジクロロメタン中の 8 % v/v メタノールを用いるカラムクロマトグラフィーにより精製して、表題化合物を得た (0. 29 g)。

### 実施例 5 3

#### 下記化合物の製造

(48)



i) 酢酸 ( $150 \text{ cm}^3$ )、プロピオン酸 ( $25 \text{ cm}^3$ ) および硫酸水素ニトロシル ( $36 \text{ cm}^3$ , 40% w/w) の混合物を攪拌し、0~5°Cに冷却した。次いで5-アミノ-4-シアノ-3-メチルイソチアゾール (13.9 g, 0.1 mol) を少量ずつ30分かけて添加した。この混合物を0~5°Cで4時間攪拌して、均一な黄色の溶液を得た。スルファミン酸の添加により過剰の硫酸水素ニトロシルを分解し、この溶液を二等分し、すなわち 0.05 mol ずつに分け、その1つを下記のii) に用いた。

ii) N, N-ビス-(2-カルボキシエチル)-m-トルイジン (12.3 g, 0.05 mol) をメタノール ( $500 \text{ cm}^3$ ) に溶解し、酢酸ナトリウム (25 g) を添加した。この混合物を氷浴中で冷却し、前記i) で得たジアゾニウム塩溶液 (0.05 mol) を30分かけて滴加した。さらに1時間攪拌したのち、混合物を水 (11) で希釈し、生成物を濾別し、水で十分に洗浄し、アセトニ水溶液から再結晶したのち、真空中で約60°Cにおいて乾燥させて、表題化合物を得た (13.5 g, 67.26%)。

(49)

[国際調査報告]

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No  
PCT/GB 96/00994A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C09D11/00 C09B29/033 G03G9/09 C09B29/08 C09B55/00  
C09B1/20 C09B1/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C09D C09B G03G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 196 901 (TAOKA CHEMICAL CO. LTD.) 8 October 1986 see examples 11,14,16 ---	1-6
X	EP,A,0 202 656 (CANON KABUSHIKI KAISHA) 26 November 1986 see dyestuffs 3,7,8 ---	1-6
X	FR,A,2 208 791 (AGFA GEVAERT AG) 28 June 1974 see pages 8,9; dyestuffs no: 1,3,5 see page 1, line 10 ---	1-6
X	EP,A,0 087 037 (BAYER AG) 31 August 1983 see examples 11,18 ---	2 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*B\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*D\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 October 1996

Date of mailing of the international search report

06.11.96

Name and mailing address of the ISA

Europcar Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 cpo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-2016

Authorized officer

Ketterer, M

(50)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No
PCT/GB 96/00994

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,8 100 008 (CASSELLA AG) 8 February 1984 see examples 7,11,17,22,30 see examples 32,40,47,50 see examples 58,64,66,71 ---	2
X	DE,A,25 07 907 (BASF AG) 2 September 1976 see examples 3-8,19-21,24 see examples 26,35,37 ---	2
X	GB,A,224 363 (BRITISH DYESTUFFS CORPORATION LTD.) 13 November 1924 see the whole document ---	2
X	EP,A,8 441 255 (ORIENT CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 14 August 1991 see examples 23-26 ---	7
X	FR,A,2 346 747 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 28 October 1977 see formula "s" page 52 see examples 27-31 ---	7
X	DE,A,42 17 973 (BASF AG) 2 December 1993 dyestuff no. 10 see table 5 ---	7
X	EP,A,8 330 487 (MITSUI TOATSU CHEMICALS INC.) 30 August 1989 see examples 3,5 -----	7

(51)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

P.., / GB 96/00994

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.: 1-7 because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:  
Because of too broad definition of compound of formula (1) only a few organic dyestuff classes could be searched (esp. claim 2).
2.  Claims Nos.: because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3.  Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

(52)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.  
PCT/GB 96/00994

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-196901	08-10-86	JP-A- 62149758 US-A- 4732615		03-07-87 22-03-88
EP-A-202656	26-11-86	JP-B- 6021246 JP-A- 61266468 JP-A- 61266469 JP-A- 61266470 JP-A- 61266686 JP-A- 61272275 DE-A- 3683683 HK-A- 136593 SG-A- 127293 US-A- 4969951		23-03-94 26-11-86 26-11-86 26-11-86 26-11-86 02-12-86 12-03-92 24-12-93 25-02-94 13-11-90
FR-A-2208791	28-06-74	DE-A- 2258804 DE-A- 2258836 DE-A- 2258837 GB-A- 1455879 JP-A- 49089534 SE-B- 395466 US-A- 3889271 BE-A- 807891 GB-A- 1455878 GB-A- 1455877		06-06-74 12-06-74 12-06-74 17-11-76 27-08-74 15-08-77 10-06-75 28-05-74 17-11-76 17-11-76
EP-A-87037	31-08-83	DE-A- 3206092 JP-C- 1742957 JP-B- 4029702 JP-A- 58152055		01-09-83 15-03-93 19-05-92 09-09-83
EP-A-100008	08-02-84	DE-A- 3226761 JP-A- 59027958		19-01-84 14-02-84
DE-A-2507907	02-09-76	NONE		
GB-A-224363		DE-C- 430831 US-A- 1540733		02-06-25
EP-A-441255	14-08-91	JP-A- 3229764 DE-O- 69119106		11-10-91 05-06-96

(53)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/GB 96/08994

Patent document cited in search report	Publication date	Parent family member(s)		Publication date
EP-A-441255		US-A- 5233828		03-08-93
		US-A- 5296325		22-03-94
FR-A-2346747	28-10-77	US-A- 4105572		08-08-78
		AT-B- 368645		25-10-82
		BE-A- 853117		30-09-77
		CA-A- 1091001		09-12-89
		CH-A- 627298		31-12-81
		DE-A- 2714414		13-10-77
		GB-A- 1581562		17-12-80
		JP-A- 52126232		22-10-77
		NL-A- 7703527		04-10-77
DE-A-4217973	02-12-93	NONE		
EP-A-330487	30-08-89	JP-A- 1217465		31-08-89
		CA-A- 1333759		03-01-95
		DE-D- 68920758		09-03-95
		DE-T- 68920758		18-05-95
		US-A- 4954418		04-09-90

(54)

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	F I
C 0 9 B 29/46		C 0 9 B 29/46
57/00		57/00
C 0 9 D 11/02		C 0 9 D 11/02
D 0 6 P 5/00	1 1 1	D 0 6 P 5/00
G 0 3 G 9/09		G 0 3 G 9/08
		3 6 1
1 1 1 A		

(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L  
U, MC, NL, PT, SE), JP, US

(72) 発明者 モスクロップ, クライヴ

イギリス国ランカシャー オーエル10 4

ディーピー, ヘイウッド, カールーザー

ズ・クロース 3

(72) 発明者 スラーク, アンドリュー

イギリス国ノース・ヨークシャー ティー

エス9 5ディーワイ, ストーカスレイ,

ノース・ロード 17

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成15年8月12日(2003.8.12)

【公表番号】特表平11-504958

【公表日】平成11年5月11日(1999.5.11)

【年通号数】

【出願番号】特願平8-533099

【国際特許分類第7版】

C09B 29/085

1/28

29/36

29/42

29/46

57/00

C09D 11/02

D06P 5/00 111

G03G 9/09

【F I】

C09B 29/085 A

1/28

29/36 B

29/42 A

Z

29/46

57/00 V

C09D 11/02

D06P 5/00 111 A

G03G 9/08 361

(2)

## 手続補正書

平成13年 3月28日

特許庁長官 聲

## 1. 事件の表示

平成 8年特許第533099号

## 2. 補正をする者

名 称 アベシア・リミケッド

## 3. 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206区  
ニアサハラ法律事務所電 話 3270-6641~6  
氏 名 (8976) 非現士 社本一夫

## 4. 補正により増加する請求項の数 5

## 5. 補正対象客類名

請求の範囲  
明細書

## 6. 補正対象項目名

請求の範囲  
明細書

## 7. 補正の内容

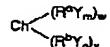
B1紙の通り

(別紙)

I 本願特許請求の範囲を以下のように補正する。

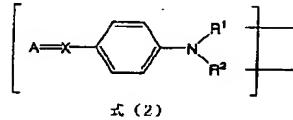
『1. (a) 塩基型媒質、又は(i) 水及び水溶性有機溶剤の混合物もしくは(ii) 低融点固体を含む媒質と、

## (b) 式(1)

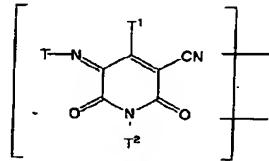


式(1)

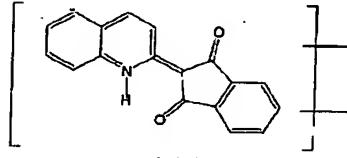
〔式中、

 $\text{R}^{\text{p}}$ および $\text{R}^{\text{n}}$ は、それぞれ独立して $\text{C}_{2-10}$ -アルキレンもしくは $\text{S}$ も $\text{S}$ および $\text{S}$ から選択される少なくとも1個の原子を含む基又は基であり； $\text{Y}$ は、異なる分子上の $\text{Y}$ 基が互いに相互作用して、より大きなサイズの、したがってより易動度の低い複合体を形成しうるもの、および/または $\text{Y}$ 基が支持体と相互作用しうる相互作用性官能基であり、 $\text{OH}$ 、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{NHR}^{\text{m}}$ 、 $\text{COOH}$ 、 $\text{CONH}_2$ 、 $\text{CONHR}^{\text{m}}$ 、 $\text{SO}_2\text{NHR}^{\text{m}}$ 、 $\text{NHCONH}_2$ 、 $\text{NHCONHR}^{\text{m}}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $\text{OR}^{\text{m}}$ 、 $\text{NHC}(\text{--NH})\text{NH}_2$ 、 $-\text{SC}(\text{--NH})\text{NH}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、及びニノクロロ- $\text{S}$ -トリアジニルから選択され（ここで $\text{R}^{\text{m}}$ は、アルキル、アリールまたはアラルキルである）； $\text{w}$ および $\text{x}$ は、それぞれ独立して0または1以上の整数であり；そして $\text{w}$ および $\text{x}$ は、それぞれ独立して1以上の整数であり；ただし、 $\text{w}$ および $\text{x}$ が両方とも0であることはなく、 $\text{w}$ または $\text{x}$ のうち一方が0である場合は $\text{m}$ および $\text{n}$ のうち少なくとも一方は2以上である； $\text{C1}$ は、式(2)、式(2B)及びその互換異性体、式(3)、式(4)又は式(5)の場合によっては置換された基からなる群より選択され（ただし、1, 4-ビス(4-アミノブチル)-9, 10-アントラセンジオン、1, 4-ビス(3-アミノプロピル)-9, 10-アントラセンジオンを除く）

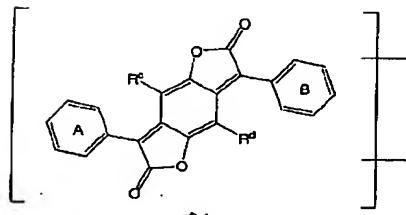
式(2)



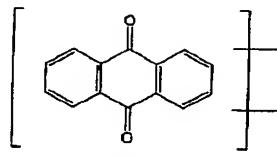
式(2B)



式(3)

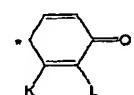


式4



式(5)

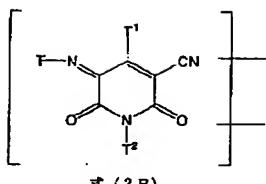
〔式中、

 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は、それぞれ独立して $-\text{H}$ 、または所望により置換されたアルキルもしくはアルコキシであり； $\text{T}$ は、 $\text{A}^1-\text{NH}$ または所望により置換されたフェニルであり、 $\text{T}^1$ は、所望により置換された $\text{C}_{1-10}$ -アルキルまたは $\text{C}_6\text{H}_5$ により置換されたアリールであり、 $\text{T}^2$ は、所望により置換されたアルキルであり； $\text{X}$ は、 $-\text{C}(\text{R})$ または $\text{N}$ であり（ここで $\text{R}$ は、 $\text{H}$ 、 $\text{CN}$ または $\text{COO}$ アルキルである）； $\text{R}^{\text{p}}$ および $\text{R}^{\text{n}}$ は、それぞれ独立して $\text{H}$ 、アルキル、アルコキシまたはハロゲンであり； $\text{R}^{\text{p}}$ および $\text{R}^{\text{n}}$ は、1~5個の任意置換基を保有してもよく； $\text{A}^1$ は、 $\text{A}^1-\text{N}$ （ここで $\text{A}^1$ は、シアゾ化可能な芳香族もしくはヘテロ芳香族アミンの残基である）であるか、又は式(5)、式(7)、式(8)、式(9)、式(10)もしくは式(11)から選択され。

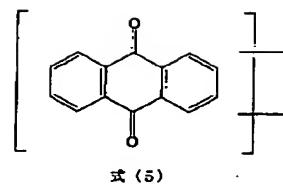
式(6)



(4)



式 (2B)



式 (5)

[式中]

R' および R'' は、それぞれ独立して -H、または所望により置換されたアルキルもしくはアルコキシであり；

T は、A' - NH または所望により置換されたフェニルであり；

T' は、所望により置換された C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>-アルキルまたは所望により置換されたアリールであり；

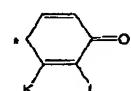
T'' は、所望により置換されたアルキルであり；

X は、-C(R)またはN (式中、R は、H、CN または COO-アルキルである)であり；

R' および R'' は、それぞれ独立して H、アルキル、アルコキシまたはハロゲンであり；

環 A および 環 B は、1~5 個の任意置換基を保有してもよく；

A は、A' - N (ここで A' は、ジアゾ化可能な芳香族もしくはヘテロ芳香族アミンの残基である) であるか、又は式 (6)、式 (7)、式 (8)、式 (9)、式 (10) もしくは式 (11) から選択され、



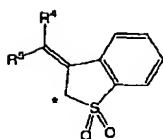
式 (6)



式 (7)



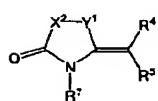
式 (8)



式 (9)



式 (10)



式 (11)

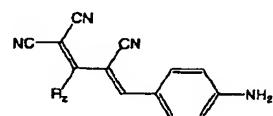
[式中]

K および L は、それぞれ独立して、-CN、-NO<sub>2</sub>、-C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>-アルキル、-C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>-アルコキシ、-NHCOOC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>-アルキル、-NHCOフェニル、-NHSO<sub>2</sub>フェニルおよびフェノキシから選択される任意置換基のいずれかであるか、または X と L が結合している炭素原子と一緒に 5員もしくは 6員の炭素環もしくは複素環を形成し；

X'、Y および Z は、それぞれ独立して R または C - R' (ここで R' は、-H、-CN、アルキル、アルコキシ、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アリールオキシまたはアミノである) であり；

R' および R'' は、それぞれ独立して電子吸引基であるか、または R' と R'' は結合して複素環を形成してもよく；

R' は、アルケニルもしくは



[式中、R、R' は NHTs、フェニルまたはスクシニアミドである] であり；

X' および Y' は、両方とも C であり；

Z' は、-H、アルキルまたはアリールであり；

\* は、式 (2) の二重結合に結合している位置を示す；

の化合物およびその塩類。

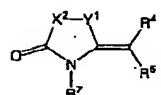
12. トナー樹脂、および請求項 1 に記載の化合物を含むトナー樹脂組成物。

J

II 本願明細書第 4 ページ下から 4 行目「K および L はそれぞれ独立して後記に舉げる任意置換基のいずれかであるか」を「K および L は、それぞれ独立して、-CN、-NO<sub>2</sub>、-C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>-アルキル、-C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>-アルコキシ、-NHCOOC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>-アルキル、-NHCOフェニル、-NHSO<sub>2</sub>フェニルおよびフェノキシから選択される任意置換基のいずれかであるか」と修正する。

(5)

III 本願明細書第6ページ式(11)を以下のように補正する。



式(11)

IV 本願明細書第6ページ下から11行目「X<sup>2</sup>およびY<sup>1</sup>は両方ともCであり」  
を「X<sup>2</sup>およびY<sup>1</sup>は、両方ともCであり」と補正する。

以上